

EINATOMIGE FLÜSSIGKEITEN
ALS
POLYPARAKRISTALLINE STRUKTUREN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Diplom-Physiker Klaus Lemm
aus Berlin

1967

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e. V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

EINATOMIGE FLÜSSIGKEITEN
ALS
POLYPARAKRISTALLINE STRUKTUREN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Diplom-Physiker Klaus Lemm
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 6. 66

Tag der Promotion: 15. FEB. 1967

1. Bericht: Prof. Dr. R. Hosemann
2. Bericht: Prof. Dr. W. Stein
3. Bericht: Prof. Dr. S. Wilking



I n h a l t

A. Einleitung	1
B. Die Streuintensitätskurve als Bild der Flüssigkeitsstruktur	3
C. Die Atomabstandsverteilungsfunktion	4
D. Flüssigkeitsstrukturmodelle anderer Autoren	8
E. Dichte und Abstandsverteilung der verschiedenen parameterfreien Kristallgitter	14
F. Die Flüssigkeit als thermisch und parakristallin gestörtes Kristallgitter	18
G. Berechnung der synthetischen Atomverteilungskurve	25
H. Ergebnisse der Rechnungen	30
1. symmetrische Abstandsstatistiken	30
2. asymmetrische Abstandsstatistiken mit rein parakristallinen Gitterstörungen	33
3. asymmetrische Abstandsstatistiken mit thermischen und parakristallinen Gitterstörungen	35
J. Diskussion der Ergebnisse	51
1. Koordinationszahlen	51
2. Atomabstandsschwankungen	54
3. Schwerpunkte	57
K. Zusammenfassung:	
Die einatomige Flüssigkeit als Polyparakristall	59
Tabellen	61
L. Literatur	69



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A. Einleitung

Durch Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstrahlbeugungsuntersuchungen an den verschiedensten Substanzen erhält man einen Überblick über die Ordnung der Atome innerhalb dieser Stoffe. Mit Hilfe der Interferenz- und Strukturtheorie 3-dimensionaler Kristallgitter kann man aus den Streuintensitätskurven quantitative Aussagen über die Dichteverteilung der Gitterbausteine im Festkörper gewinnen. Die Theorie der idealen Gase und die Interferenztheorie der Gase liefern die theoretische Grundlage für die quantitative Erfassung der "Struktur" der Gase. Dagegen existiert für den großen Bereich der Flüssigkeiten bisher keine Theorie, die die aus den gemessenen Streuintensitätsfunktionen errechneten Atomabstandsverteilungskurven quantitativ erschöpfend erklärt. Es sind vor allem die großen mathematischen, aber auch experimentelle Schwierigkeiten, die der Lösung des Problems entgegenstehen.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß es mit Hilfe der Theorie des Parakristalles von R. Hosemann möglich ist, die radiale Dichteverteilung in einatomigen Flüssigkeiten in der Nähe des Schmelzpunktes durch ein thermisch und parakristallin gestörtes, hexagonal-dichtest gepacktes Gitter zu deuten.

Es werden zunächst die älteren Flüssigkeitsstrukturmodelle anderer Autoren kurz diskutiert. Aus der Theorie des Parakristalles werden dann die Formeln für die Errechnung der synthetischen Atomverteilungskurven entwickelt. Weiter wird gezeigt, daß die Häufigkeitsverteilung für das Auftreten bestimmter Abstände unmittelbar benachbarter Atome asymmetrisch ist und sich aus 2 Sorten von Abständen zusammensetzt. Die Flüssigkeit ist daher in der Nähe des Schmelzpunktes als aus sogenannten Parakristalliten bestehend anzunehmen, deren mittlerer Durchmesser etwa 20 bis 40 Å beträgt. Die Atomabstände

sind jeweils der einen oder anderen Sorte zuzuordnen, je nachdem sie innerhalb desselben Parakristalliten liegen oder Atome verschiedener Parakristalliten verbinden. Schließlich wird eine ganze Reihe von experimentell gewonnenen Atomabstandsverteilungskurven verschiedener Metalle und Edelgase mehrerer Autoren als polyparakristallines Material analysiert.

B. Die Streuintensitätskurve als Bild der Flüssigkeitsstruktur =====

Die ersten Streuintensitätsmessungen an Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen wurden schon kurz nach der Entdeckung der Streuinterferenzen an Kristallen durch von Laue, Knipping und Friedrich im Jahre 1912 [1] durchgeführt. So untersuchte Friedrich schon 1913 Paraffin [2] und Debye 1916 Benzol [3]. Da man in den Flüssigkeiten eine ähnliche, chaotische Verteilung der Atome bzw. Molekel annahm, wie sie in den Gasen existiert, beschäftigte man sich zunächst nur mit mehratomigen Flüssigkeiten und deutete die erhaltenen Beugungsringe als sogenannte „innere Interferenzen“, die durch die Beugung der Strahlung an den einzelnen Atomen eines Molekels entstehen. 1920 sprach Debye die Vermutung aus, daß in den Flüssigkeiten auch „äußere Interferenzen“ existieren müßten, da die Molekel in der Flüssigkeit untereinander einen mittleren Abstand bevorzugen müßten [4]. 1922 konnten dann Keesom und Smedt [5] diese äußeren Interferenzen experimentell an flüssigem Argon, also einer einatomigen Flüssigkeit, nachweisen.

In den folgenden Jahren beschränkte man sich bei den Untersuchungen an Flüssigkeiten auf die Bestimmung der Intensitätsfunktionen, die dann mit denen der entsprechenden Substanzen im festen Zustand verglichen wurden. Es hatte sich die etwas vage Vorstellung durchgesetzt [6], daß die Atomanordnung in Flüssigkeiten eine schlechtgelungene Nachahmung der Anordnung im festen Zustand sei. Prins [7] bemühte sich, die Intensitätsfunktionen für die 5 in den festen Metallen vorzugsweise auftretenden parameterfreien Kristallstrukturen zu errechnen. Er führte Gauß-förmige Häufigkeitsverteilungen der Abstände benachbarter Atome ein und nahm an, daß die Verteilungen übernächster und folgender Nachbarn proportional dem Abstand vom Bezugsatom breiter werden. Aus der sehr oberflächlichen Übereinstimmung zwischen der experimentellen Intensitätskurve und der errechneten schloß er, daß in den meisten Fällen in der Flüssigkeit der verwackelte Kristallgittertyp des festen Zustandes vorliege.

C. Die Atomabstandsverteilungsfunktion

Durch die theoretischen Arbeiten von Zernike und Prins (1927) [8], Debye und Menke (1931) [4] und Warren und Gingrich (1934) [9] war es dann möglich, aus der experimentell gewonnenen Intensitätsfunktion rechnerisch direkt die Atomabstandsverteilung zu ermitteln. Diese Grundgleichung für die Analyse des Interferenzdiagramms einatomiger Flüssigkeiten lautet:

$$(1) \quad V(r) = 4\pi r^2 Q = 4\pi r^2 Q_0 + 8\pi r \int_0^\infty u i(u) \sin(2\pi ur) du$$

Dabei ist

$$i(u) = \frac{I(u) - Nf^2}{Nf^2} \quad u = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}$$

Q = Faltungsquadrat der Dichte-Verteilung der Atomzentren [38]. Es umfaßt die Statistik der Abstände jedes Atoms zu allen anderen.

Q_0 = Konstante, die der mittleren Packungsdichte der Atome entspricht.

$I(u)$ = gemessene, korrigierte und normierte Streuintensität.

f^2 = Atomformfaktor

N = Zahl der Atome

In der graphischen Darstellung dieser Abstandsverteilungsfunktionen (Fig. 1) stellt die Parabel die mit $4\pi r^2$ multiplizierte mittlere Packungsdichte der Atome in der Flüssigkeit dar. Die $4\pi r^2 Q$ -Kurven, das sind die sogenannten Atomverteilungskurven (AVK), zeigen 2 bis 3 etwa äquidistante Maxima. Diese werden mit wachsendem Abstand vom Bezugspunkt immer breiter, so daß sich die AVK schließlich mehr und mehr

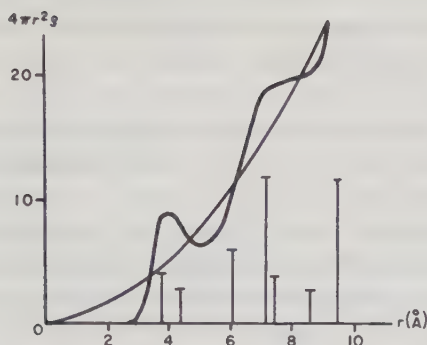


Fig. 1 Atomverteilung in flüssigem Natrium bei 400°C
nach Guinier [16]

der Parabel $4\pi r^2 Q_0$ anschmiegt. In den Flüssigkeiten haben wir es also nur noch mit einer Nahordnung zu tun, die etwa bis zum drittnächsten Nachbarn in radialer Richtung reicht. Die kristalline Fernordnung des Festkörpers ist verloren gegangen. Die Maxima zeigen jedoch, daß bestimmte Abstände zwischen den Atomen in der Flüssigkeit bevorzugt auftreten. Während das 1. Maximum in den meisten Fällen die Abstandsverteilung der unmittelbar benachbarten Atome angibt, kommen die folgenden Maxima durch eine Überlagerung der weiteren Abstände zustande. Die Fläche unter dem 1. Maximum, die sogenannte Koordinationszahl K_1 , gibt die mittlere Zahl der unmittelbaren Nachbarn eines Atoms an.

$$(2) \quad K_1 = \int_{r_{11}}^{\infty} 4\pi r^2 Q_0 dr$$

Entsprechend Gleichung (1) wurden in den vergangenen 30 Jahren eine Fülle von Substanzen untersucht und deren radiale

AVK bestimmt, wobei im letzten Jahrzehnt neben den Röntgenstrahlen auch Neutronen- und Elektronenstrahlen in zunehmendem Maße als Strahlung benutzt wurden.

Vergleicht man nun die von verschiedenen Autoren an den verschiedenen Substanzen unter gleichen Bedingungen durchgeführten Untersuchungen (Fig.14, Fig. 17 und Fig.25), so stellt man erhebliche Abweichungen der Kurven voneinander fest. Die Methoden zur Bestimmung der AVK sind also in der Form, wie sie heute angewandt werden, noch erheblichen Fehlereinflüssen unterworfen.

Auf einige dieser Fehlerquellen soll im Folgenden kurz hingewiesen werden. Es sind z.B. die apparativen Fehlereinflüsse zu nennen, wie die nicht ganz präzise Justierung der Apparatur und der Meßeinrichtung, die Unreinheit der Präparate und eine nicht ausreichende Stabilisierung von Strom und Spannung an der Apparatur während der Messung. Eine ausreichende Stabilisierung ist besonders wichtig, da wegen der geringen Streuintensität bei großen Streuwinkeln eine Messung oftmals mehrere Tage dauern kann. Weiter ist die so gemessene Intensitätskurve, ehe sie zur Gewinnung der AVK Fourier-transformiert werden kann, mehreren Korrekturen zu unterwerfen, die zum Teil nicht ganz ohne Willkür anzuwenden sind. Dieses sind u.a. die Absorptions- und Polarisationskorrektur und die Eliminierung der Comptonstreuung. Für die Atomformfaktorkurve, an die die Intensitätskurve angepaßt werden muß, existieren Tabellen verschiedener Autoren, deren Werte nach verschiedenen Methoden errechnet wurden und dementsprechend unterschiedliche Werte ergeben.

Schließlich läßt sich bei der Fourier-Transformation der Intensitätskurve die Integration nicht, wie theoretisch gefordert, bis unendlich durchführen. Eine maximale obere Integrationsgrenze ist durch den größten experimentellen Streuwinkel gegeben. Durch diesen "Abbruch" des Integrals

wird der AVK, ausgehend von jedem Maximum, eine gedämpfte Sinusschwingung überlagert, die Nebenmaxima hervorruft und damit zusätzliche Feinheiten vortäuscht [10]. Gerade dieser Fehler der AVK wird von vielen Autoren nur ungenügend oder gar nicht eliminiert und ist daher häufig die Ursache falscher Schlußfolgerungen.

Die stark voneinander abweichenden AVK des gleichen Elements zeigen also, daß noch viel Mühe zur Verbesserung der experimentellen und rechnerischen Methoden aufgewandt werden muß, um den größten Teil der Fehlerquellen zu beseitigen, damit man zu eindeutigen Ergebnissen gelangen kann.

D. Flüssigkeitsstrukturmodelle anderer Autoren

Der für fast alle einatomigen Flüssigkeiten ähnliche Verlauf der AVK wirft nun die Frage auf, ob es sich dabei um die Ausdrucksform eines thermisch stark gestörten Kristallgitters handelt. Seit den vorn zitierten grundlegenden Arbeiten von Zernike und Prins, Debye und Menke sowie Warren und Gingrich wurden, besonders in den 30er Jahren, eine ganze Reihe von Strukturdeutungen unternommen, aber keine konnte bisher überzeugen und allgemeine Anerkennung finden.

Von thermodynamischen Grundvorstellungen gehen z.B. die beiden Gittertheorien, die "Zellen"- oder "freies Volumen"-Theorie [11] [12] und die "Löcher"-Theorie [13] und ihre Weiterentwicklungen aus. Sie geben nur eine recht schlechte Übereinstimmung mit den Experimenten (Fig.23) und erklären nur einige Eigenschaften der Flüssigkeiten, die sich bei Flüssigkeiten und Festkörpern sowieso nicht sehr unterscheiden [14]. Bernal [15] machte Kugelmodellversuche und glaubte, daß seine "random close packing" die Abstandsverteilung in einatomigen Flüssigkeiten wiedergibt. Die random close packing setzt beim Schmelzen von Metallen jedoch eine im Mittel mehr als doppelt so große Volumenänderung voraus, als tatsächlich gemessen wird.

In den meisten Fällen werden die Strukturdeutungen so durchgeführt, daß in das 1. Maximum der AVK eine symmetrische Kurve gelegt und deren Fläche, die Koordinationszahl, bestimmt wurde. Die so erhaltenen Koordinationszahlen schwanken nun bei den Metallschmelzen etwa zwischen 8 und 11, liegen also zwischen den Werten für die dichteste Packung, $K_g = 12$, und für das kubisch-raumzentrierte Gitter, $K_g = 8$. Die größeren Gitterabstände werden in die AVK oftmals in Form von Balken verschiedener Länge (Fig.1), entsprechend den Koordinationszahlen, auf der Abszissenachse eingezeichnet und

dann ziemlich oberflächlich auf eine gute Übereinstimmung der Struktur im Festkörper mit der in der Flüssigkeit geschlossen, wenn Bereiche, in denen sich Koordinationsbalken häuften, mit solchen, in denen sich Maxima der Verteilungskurve befanden, zusammenfielen. In Fig.1 wird eine derartige Schlußfolgerung für den Fall von flüssigem Natrium bei 400°C von Guinier [16] gezogen. Er nimmt an, daß das kubisch-raumzentrierte Gitter des kristallinen Na auch die Atomabstandsverteilung in der Schmelze prägt.

Für die in dichtester Packung kristallisierenden Metalle tritt beim Schmelzen eine Verkleinerung der Koordinationszahl von 12 auf etwa 9, für die kubisch-raumzentriert kristallisierenden jedoch eine Vergrößerung der Koordinationszahl von 8 auch auf etwa $K = 9$ ein [17]. Dieser Vergrößerung

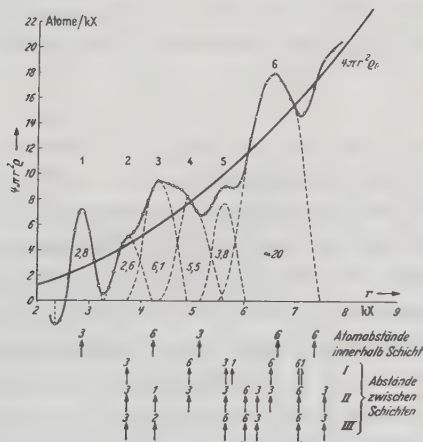


Fig.2 Atomverteilung des explosiven Antimon nach Krebs [18]
Es sind außerdem die Schwerpunktsabstände für 3 verschiedene Strukturmodelle eingetragen.

von K beim kubisch-raumzentrierten Gitter steht jedoch eine Verkleinerung der Dichte um etwa $(\Delta V/V) = 2,5\%$ am Schmelzpunkt gegenüber. Deshalb erscheint es unwahrscheinlich, daß das kubisch-raumzentrierte Kristallgitter nach dem Schmelzen in der Flüssigkeit noch in stark gestörter Form erhalten bleiben soll.

Krebs [18] benutzte an Stelle der Koordinationsbalken symmetrische Koordinationskurven, die die Fläche unter der AVK ausfüllen und erhielt auch hier zu kleine Koordinationszahlen (Fig. 2).

Kratky [19] ersetzte die in Fig. 1 dargestellten Koordinationsbalken durch dreieckige Abstandsverteilungen, die sich entsprechend $\sqrt{r_n/r_1}$, (r_n = Schwerpunkt der n-ten Verteilung) gesetzmäßig verbreitern und aus deren Summe eine synthetische AVK berechnet und mit der experimentellen Kurve verglichen wird. Diese Methode wird auch heute noch zum Teil angewandt [20] [21] (Fig. 15).

Gauß-förmige an Stelle der dreieckigen Abstandsstatistiken wurden von Frenkel [22] vorgeschlagen, aber erst von Hosemann [23] (Fig. 3) zur Berechnung der synthetischen AVK einer Goldschmelze benutzt und mit der experimentellen Kurve von Hendus [24] verglichen. In Fig. 3 sind neben der experimentellen und der berechneten AVK die Gauß-förmigen Abstandsstatistiken des hineingelegten kubisch-flächenzentrierten Gitters eingezeichnet. Die Anwendung dieser Methode auf die AVK verschiedener einatomiger Flüssigkeiten unter Benutzung eines Digitalrechners zeigte, daß diese relativ gute Übereinstimmung bei der Goldschmelze in Fig. 3 eine rein zufällige war.

B.L. Averbach und Mitarbeiter [25] verformen durch willkürliche Dämpfung und Verbreiterung der Maxima sowie Stauchung der

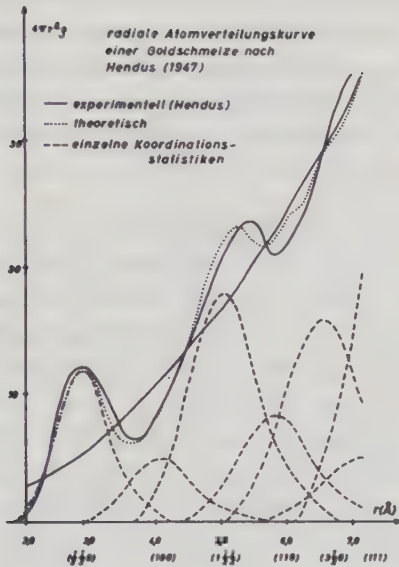


Fig.3

Abszissenachse die experimentelle AVK von festen Metallen so, daß sie eine der AVK der entsprechenden Schmelze ähnliche Form annehmen und schließen daraus auf eine durch Atomschwingungen und Diffusion stark gestörte, aber mit dem Gittertyp des Festkörpers übereinstimmende Atomanordnung in der Schmelze.

Ruppersberg [26] zerlegt das 1. Maximum der AVK von Aluminium in 2 Gaußkurven, von denen die bei etwa $0,5 \text{ \AA}$ größeren r -Werten liegende 2. Kurve, etwa das halbe Gewicht hat und zwischen der 1. und 2. Koordinationssphäre des entsprechenden Kristallgitters liegt. Er vermutet, daß der scheinbar definiert auftretende Zwischengitterabstand

vielleicht durch Atomabstände an Versetzungen erklärt werden kann.

Richter [27] glaubt die Struktur der einatomigen Metallschmelzen direkt aus den Intensitätskurven, unter Umgehung der Fourier-Transformation, erschließen zu können. Danach soll die Atomanordnung in den Schmelzen aus einer aufge-lockerten dichtesten Kugelpackung mit kleinsten geordneten Bereichen von Flächengitter-Gestalt bestehen.

Nach diesen nicht sehr erfolgreichen Bemühungen die AVK von einatomigen Flüssigkeiten durch einen thermisch gestörten, aus der Kristallographie bekannten Gittertyp zu deuten, verneinen neuerdings einige Autoren die Existenz von kristall-ähnlich geordneten Bereichen in den Flüssigkeiten überhaupt [28]. Eine besondere Bedeutung hat bei deren Betrachtungen die Lage des 2. Maximums der experimentellen AVK. Das Abstandsverhältnis der Schwerpunkte des 2. und 1. Maximums beträgt bei allen AVK von einatomigen Metallschmelzen, die in dichtester Packung oder kubisch-raumzentriert kristallisieren im Mittel $r_2/r_1 \approx 1,9$ [17]. Wegen der hohen Koordinationszahl für den Abstand $\sqrt{3}r_1$ bei den dichtesten Packungen (Tab.2) wird das 2. Maximum der experimentellen Kurve jedoch an dieser Stelle erwartet. Da außerdem die Koordinationszahl des 1. Maximum der experimentellen Kurve K_e stets kleiner als 12 ist, schließen die oben genannten Autoren im wesentlichen aus diesen beiden Tatsachen, daß eine quasikristalline Anordnung der Atomschwerpunkte, in den betrachteten Metallschmelzen zumindest, nicht möglich sei.

Das Quecksilber ist die "klassische" Substanz der Röntgenstrukturanalyse von Flüssigkeiten. In den Jahren 1929 bis etwa 1933 wurden von Prins [29], Mark [30], Menke [31], Sauerwald und Teske [32] sowie Kratky [19] Strukturdeutungen

an Quecksilber unternommen, die alle zur Annahme einer hexagonal-dichtesten Packung führten. Prins nahm allerdings ein Gemisch von hexagonal- und kubisch-dichtester Packung an. Boyd und Wakeham (1939) [33] und Hendus (1948) [34] führten mit verbesserten Apparaturen neue Messungen durch und kamen zu dem Ergebnis, daß im flüssigen Hg eine stark gestörte Abstandsverteilung des festen rhomboedrischen Hg vorliegen müsse. Zu dem gleichen Resultat kommen neuerdings Averbach und Mitarbeiter (1965) [25] mit Hilfe der schon weiter vorn beschriebenen Methode. Bei Boyd und Wakeham scheint eine offensichtlich verunglückte Intensitätskurve und bei Hendus sind es 3 Neoenmaxima der AVK, die jetzt eindeutig als Abbrucheffektnebenmaxima erklärt werden können [10], die zu dieser Strukturdeutung führten. Hendus analysiert das Hauptmaximum bei $3,0 \text{ \AA}$ und das 1. Nebenmaximum bei $3,17 \text{ \AA}$ als Koordinationssphären mit je 6 Nachbarn, während er für das 2. und 3. Nebenmaximum keine Erklärung zu geben vermag. Pfannenschmid (1959) [20] und Steeb (1961) [17] zeigten, daß sich die experimentelle AVK nicht durch eine Dreiecksnäherung nach Kratky als dichteste Packung deuten läßt und nehmen das Vorhandensein einer "Kettenstruktur" an. Neuerdings tritt Steeb [43] jedoch für die Hypothese von Bernal [15] ein. Kruh und Mitarbeiter (1963) [35] kommen wiederum zu dem Schluß, daß keine kristall-ähnliche Atomanordnung vorliegen könne. Voigtländer-Tetzner (1961) [36] fand auf Grund von Kugelmodellversuchen eine dichteste Packung des flüssigen Quecksilbers.

In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, daß sich die Atomabstandsverteilung des flüssigen Quecksilbers durch eine gestörte, hexagonal-dichteste Packung deuten läßt (Fig. 18 und Fig. 19). Nach manchen Irrwegen hat man damit beim Quecksilber zu der bereits um 1930 vorherrschenden Strukturvorstellung zurückgefunden.

E. Dichte und Abstandsverteilung der verschiedenen,
parameterfreien Kristallgittertypen
=====

Die parameterfreien Kristallgittertypen haben eine recht unterschiedliche Raumerfüllung (Tab.1)

Tabelle 1

Raumerfüllung der parameterfreien Gittertypen:

hexagonal- und kubisch-dichteste Kugelpackung	74 %
kubisch-raumzentriertes Gitter	68 %
kubisch-primitives Gitter	52 %
Diamant-Gitter	34 %

Es ist daher möglich, durch reine Dichtebetrachtungen der AVK eine gewisse Auswahl unter den Kristallgittertypen zu treffen.

In Fig.4 ist die Dichte, das heißt die Gesamtzahl der Bausteine N , die sich innerhalb einer Kugel mit dem Radius r um das Bezugsatom befinden für die 5 Kristallgittertypen aufgetragen. Man sieht, daß die Kurven für die hexagonal und die kubisch-dichteste Packung nahezu zusammenfallen und die für das kubisch-raumzentrierte Gitter nur wenig unterhalb dieser beiden verläuft und mit ihnen an einigen Stellen zusammenfällt. Von der Dichte her ist also eine Unterscheidung dieser 3 Gittertypen kaum möglich. Das kubisch-primitive und das Diamant-Gitter zeigen dagegen deutlich eine kleinere Dichte.

Aus der Form der AVK kann man gewisse Schlüsse auf den in der Flüssigkeit eventuell vorherrschenden Gittertyp ziehen. Hierzu zeigt die Abbildung 5 die mit Hilfe Gauß-förmiger Abstandsstatistiken M verschiedener integraler Breite B bei Annahme rein parakristalliner Gitterstörungen

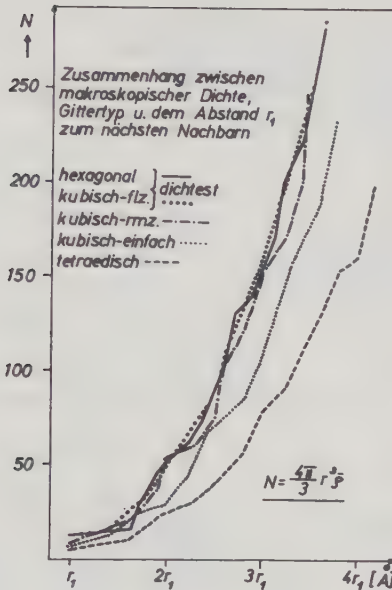
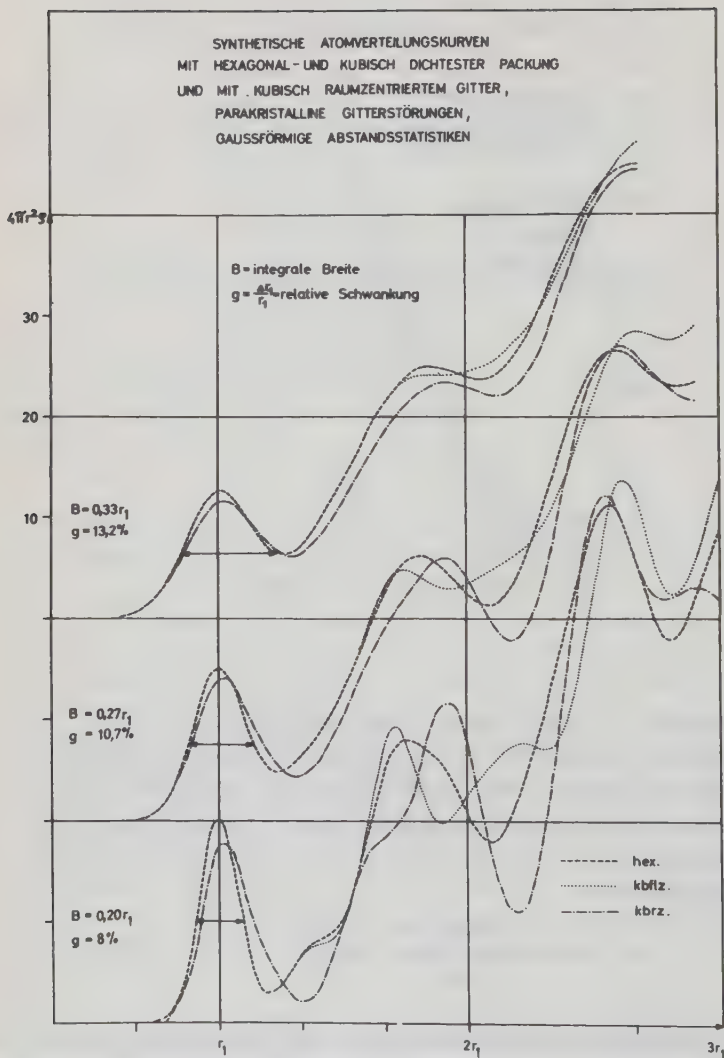


Fig. 4

(Abschnitt F) berechneten "synthetischen" AVK der 3 dichtesten Gittertypen. Die integrale Breite B der Statistik ist hierbei definiert durch den Quotienten aus dem Flächenintegral über die Kurve (das ist hier gleich der Koordinationszahl K) dividiert durch den maximalen Ordinatenwert.

$$(3) \quad B = \frac{\int H(r) dr}{H_{\max}} = \frac{K}{H_{\max}}$$

Das 1. Maximum der synthetischen AVK ist bei den dichtesten Packungen durch die innerste Koordinationsschale des Gitters allein gegeben, da das Abstandsverhältnis der Gitterschwerpunkte nach Tabelle 2, $r_2/r_1 = 1,41$ beträgt und die Koordi-



nationszahl $K_2 = 6$ gegenüber den Koordinationszahlen der benachbarten Gitterabstände klein ist. Beim kubisch-raumzentrierten Gitter jedoch stellt schon das 1. Maximum wegen $r_2/r_1 = 1,15$ die Überlagerung der beiden nächsten Koordinationssphären mit $K_1 = 8$ und $K_2 = 6$ dar. Vergleicht man nun die synthetischen AVK der 3 Gittertypen für die 3 verschiedenen integralen Breiten der symmetrischen 1. Koordinationsstatistik M , so fällt einerseits die Verschiebung des 2. Maximums mit wachsendem r zu größeren r -Werten auf. Andererseits wird der Unterschied zwischen den 3 Gittertypen mit wachsender integraler Breite B immer geringer. Ist schließlich die relative Schwankung

$$(4a) \quad \frac{B}{r_1} \gtrsim 0,33$$

bzw. der "g-Wert"

$$(4b) \quad g = \frac{B}{r_1 \sqrt{2\pi}} = \frac{\Delta r}{r_1} \gtrsim 13\%$$

so kann man zwischen diesen 3 Gittertypen kaum noch unterscheiden.

F. Die Flüssigkeit als thermisch und parakristallin gestörtes Kristallgitter

=====

Die im Abschnitt D geschilderten Schwierigkeiten der Strukturbestimmung treten nun nicht nur bei Flüssigkeiten sondern in ähnlicher Form auch bei amorphen Stoffen und Hochpolymeren auf. Besonders die letzteren zeigen in ihren Röntgenstreuendiagrammen Einzelheiten, die sich weder durch die Interferenz- und Strukturtheorie 3-dimensionaler Kristallgitter nach von Laue und Bragg [37] noch durch die vorn beschriebene konventionelle Flüssigkeitstheorie nach Debye [4] erschöpfend beschreiben lassen. Gesucht ist also ein Ordnungsprinzip, daß einerseits sowohl die Fernordnung der Gitterschwerpunkte in normalen Kristallen gut beschreibt, als auch andererseits die in den Flüssigkeiten vorherrschende Nahordnung im gleichen Maße gut wiedergibt.

Diese Brücke schlägt die Theorie des Parakristalles von Hosemann [23], [38], die den alten Kristallgitterbegriff erweitert und gleichzeitig eine, nun allerdings nicht mehr wie bei Debye und Prins kugelsymmetrische a-priori-Abstandsstatistik einführt. Diese Theorie hat sich schon bei der Deutung einer Reihe von Molekülgittern, insbesondere bei Hochpolymeren bewährt. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, daß sie auch die Abstandsverteilung in Flüssigkeiten in sehr guter Näherung wiedergibt. Danach können, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, einatomige Metallschmelzen und flüssige Edelgase in der Nähe des Schmelzpunktes als hexagonal-dichtest gepackte Polyparakristalle gedeutet werden.

Nach der Theorie des Parakristalles lassen sich die Lage-schwankungen der Gitterbausteine im Kristallgitter durch 2 Arten von Gitterstörungen, die thermischen und die parakristallinen, beschreiben.

Bei den thermischen Gitterstörungen handelt es sich um die thermischen Störungen entsprechend der Theorie von Debye [39]. In einem Kristall führen die einzelnen Gitterbausteine unter dem Einfluß der Wärmebewegung Schwingungen um die idealperiodisch angeordneten Gitterschwerpunkte des Kristalles aus, wobei die Fernordnung der Gitterbausteine erhalten bleibt. Das mittlere Schwankungsquadrat dieser Schwingungen läßt sich mit Hilfe des Debye-Waller-Faktors [40], [41] berechnen

$$(5) \quad \Delta^2_{r_{th}} = \frac{144}{A \cdot \Theta} \left[\frac{1}{4} + \frac{T}{\Theta} \Phi \left(\frac{\Theta_i}{T} \right) \right]$$

wobei A das Atomgewicht, Θ die charakteristische, T die absolute Temperatur und ϕ die Debye-Funktion ist.

Die flüssigkeitsstatistischen oder "parakristallinen" Gitterstörungen zeichnen sich dadurch aus, daß in der parakristallin gestörten Substanz zwischen den einzelnen Atomschwerpunkten nur noch eine Nahordnung besteht. Jeder "Gitterbaustein" weiß nun nichts mehr von seiner idealperiodischen Lage innerhalb eines bestimmten Gitters, sondern schwankt in seinem Abstand rein statistisch gegenüber der Lage seiner unmittelbaren Nachbarn.

Ist H_1 die Abstandsstatistik zweier unmittelbar benachbarter Atome, so lassen sich die Abstandsstatistiken für die weiter entfernten Atome mit Hilfe von Faltungspotenzen angeben [23] [38]. Im Falle eines parakristallin gestörten, kubisch-primitiven Flüssigkeitsgitters zum Beispiel gilt für die Statistik der Abstände mit den relativen Lagekoordinaten

$q_1 \ q_2 \ q_3$

$$r_{q_1 q_2 q_3} = q_1 a_1 + q_2 a_2 + q_3 a_3$$

$$(6) \quad H_{q_1 q_2 q_3} = H_1 \overset{(i-1)\text{mal}}{\sim} H_1 \dots H_1 = H^{(i)}$$

$$i = \sum_{K=1}^3 |q_K| \quad \int H_1(r) dr = 1$$

dabei ist durch

$$(7) \quad f(x) \sim g(x) = \int f(y) g(x-y) dy$$

allgemein die Faltung zweier Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ definiert.

Wichtig ist dabei die Annahme, die die spezielle Unterscheidung zum Kristallgitter des Festkörpers erbringt und die auch in ähnlicher Form für die anderen Strukturannahmen in der Flüssigkeit gilt,

$$(8) \quad H_1 = H_{100} = H_{010} = H_{001}$$

$$= H_{\overline{1}00} = H_{0\overline{1}0} = H_{00\overline{1}} = H^{(1)}$$

daß also H_1 in allen Kantenrichtungen der Elementarzelle gleich ist. Daraus folgt allgemein, daß einerseits alle Abstandsstatistiken $H_{q_1 q_2 q_3}$, für die i den gleichen Wert hat, zum gleichen Grad der Faltungspotenz führen, z.B. (Tab.2d)

$$\begin{array}{lll} q_1 q_2 q_3 & = & 1 \ 1 \ 1 \quad i = 3 \quad r_q = \sqrt{3} \\ & = & 3 \ 0 \ 0 \quad i = 3 \quad r_q = \sqrt{9} \end{array}$$

$$\text{wenn} \quad r_q = \sqrt{\sum_{K=1}^3 q_K^2}$$

andererseits gehören alle $H_{q_1 q_2 q_3}$, für die r_q konstant ist, zum gleichen Gitterabstand:

$$\begin{array}{lll} q_1 q_2 q_3 & = & 3 \ 0 \ 0 \quad i = 3 \quad r_q = \sqrt{9} \\ & = & 2 \ 2 \ 1 \quad i = 5 \quad r_q = \sqrt{9} \end{array}$$

Die Gesamtzahl der zu einem konstanten r_q gehörenden Statistiken ist gleich der Koordinationszahl K_j . Der Zähler j gibt die Ordnung und Numerierung der Abstandsstatistiken H_j entsprechend wachsendem r_q an.

Mit Hilfe der Gleichung (6) können nun sämtliche Abstandsstatistiken für diesen Gittertyp berechnet werden. - Für die anderen parameterfreien Kristallgittertypen lassen sich die Abstandsstatistiken in ähnlicher Weise angeben. Allerdings stimmen die Lagekoordinaten q_K nicht mehr, wie beim kubisch-primitiven Gitter, mit den auf den kürzesten Atomabstand bezogenen ganzzahligen Faktoren direkt überein, da der kürzeste Gitterabstand beim kubisch-flächenzentrierten Gitter durch $(\pm 1/2, \pm 1/2, 0)$ und beim kubisch-raumzentrierten durch $(\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2)$ gegeben ist. Die Lagekoordinaten müssen also erst in die ganzzahligen Werte transformiert werden. Der Grad der Faltungspotenzen für die einzelnen Gitterabstände der verschiedenen Gittertypen ist in der Tabelle 2 angegeben.

Die rein parakristallin gestörte Abstandsverteilung $V_p(r)$ ist dann durch die Summe aller, entsprechend ihren Koordinationszahlen K_j richtig gewichteten und entsprechend ihrem Schwerpunktsabstand

$$(9) \quad s_j = a_j s_1$$

richtig verschobenen Abstandsstatistiken

$$(10) \quad M_j(r-s_j) = K_j H_j(r-s_j)$$

gegeben durch

$$(11) \quad v_p(r) = (4\pi r^2 q)_p = \sum_{j=1}^n M_j(r-s_j)$$

Soll nun auch der reine Temperatureinfluß berücksichtigt werden, so hat man sich zu vergegenwärtigen, daß die

Integralintensität der Reflexe im Fourier-Raum proportional zu

$$(12) \quad f_{th}^2 = f_0^2 D^2$$

ist, wobei f_0^2 der Atomformfaktor und D der Gauß-förmige Debye-Faktor ist [41] [42]. Nach dem Faltungstheorem der Fourier-Transformation gilt dann entsprechend für die Q-Funktion, die Fourier-Inverstransformierte der Intensitätsfunktion,

$$(13) \quad Q_{th}(r) = Q_{th}(r) \frown Q_{th}(r) = Q_0(r) \frown (H_{th} \frown H_{th})$$

mit $\mathfrak{F}^{-1}(D^2) = G = H_{th} \frown H_{th}$

$$\mathfrak{F}^{-1}(f_{th}) = Q_{th}$$

wobei $\mathfrak{F}^{-1}$ der Operator der Fourier-Inverstransformation und Q_0 die Abstandsstatistik mit rein parakristallinen Störungen ist.

Für das parakristallin und thermisch gestörte Gitter folgt damit, daß alle Statistiken H_j mit G zu falten sind. Die Atomabstandsverteilungsfunktion nimmt damit die Form an:

$$(14) \quad V_{p,th} = V_p \frown G$$

Da sich bei der Faltung zweier Gauß-ähnlicher Funktionen, deren Breiten quadratisch addieren, werden die höheren Abstandsstatistiken mit größer werdenden Abständen der Atomschwerpunkte immer breiter. In der Summe der Abstandsstatistiken überlagern sich diese mit wachsendem r immer stärker, so daß sich der Kurvenverlauf immer mehr dem Verlauf der mittleren Packungsdichte $4\pi r^2 Q_0$ anschmiegt. Obwohl die Schwerpunkte der Statistiken M_j entsprechend den Abständen im Kristallgitter angeordnet sind, zeigt die Summe der Statistiken, daß die kristalline Fernordnung verloren gegangen ist.

Streng genommen hat man damit die AVK für ein unendlich ausgedehntes, parakristallin gestörtes Gitter mit der Koordinationsstatistik $H_1(r)$ berechnet, wobei über die Form von H_1 nichts ausgesagt wurde. Wie im Abschnitt H gezeigt wird, muß die Form von H_1 asymmetrisch angenommen werden. Man kann dann M_1 (Gl.10) zerlegen in

$$(15) \quad M_1(r-s_1) = K_S H_S(r-s_S) + K_A H_A(r-s_A) \quad s_A > s_S$$

$K_S H_S$ fällt etwa mit dem 1. Maximum der experimentellen Kurve zusammen, während H_A bei etwas größeren r -Werten liegt. Es treten also 2 Sorten von Abständen auf. Die zu H_A gehörenden größeren Abstände sind nun wahrscheinlich nicht statistisch über das ganze, parakristallin gestörte Gitter verteilt, sondern, wie man auf Grund der Betrachtungen im Abschnitt J annehmen muß, clustern in korngrenzenähnlichen Bereichen. In den Flüssigkeiten existieren also quasikristalline Bereiche, die sogenannten Parakristalliten, die mehr oder minder durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. H_S charakterisiert dann die Verteilung der Abstände zwischen Atomen des gleichen Parakristalles, während H_A diejenige der Abstände zwischen Atomen umfaßt, die verschiedenen Parakristallen angehören.

Der mittlere Durchmesser der Parakristalliten d läßt sich mit Hilfe der folgenden für den eindimensionalen Fall durchgeführten Betrachtung abschätzen. Es seien A kurze Abstände s_S und B lange Abstände s_A längs einer Geraden verteilt. Die Verteilungsfunktion M_1 hat dann die Form

$$(16) \quad M_1 = A s_S + B s_A$$

so daß im Mittel auf

$$\bar{N} = \frac{A+B}{B}$$

kurze Abstände ein langer folgt und der mittlere Durchmesser des aus $\bar{N}$ kurzen Abständen bestehenden "Teilchens"

$$(17) \quad d = s_s \bar{N} = s_s \left(1 - \frac{A}{A+B}\right)^{-1} \quad \text{ist.}$$

Überträgt man dies auf die Parakristalliten in der Flüssigkeit, so erhält man, wenn die 1. Koordinationsstatistik entsprechend Gl.(15) gegeben ist, für den mittleren Durchmesser der Parakristalle

$$(18) \quad d = s_s \left(1 - \frac{K_s}{K_g}\right)^{-1}$$

Über die Streuung von d lassen sich jedoch keine Angaben machen. Es können also neben sehr großen Parakristallen auch völlig von Korngrenzen umgebene einzelne Atome als Parakristalle auftreten.

G. Berechnung der synthetischen Atomverteilungskurve

Für den Nachweis, daß die einatomigen Flüssigkeiten sich tatsächlich durch ein sowohl thermisch als auch parakristallin gestörtes Kristallgitter deuten lassen, war die Auswertung zahlreicher AVK der verschiedensten Metalle und Edelgase zahlreicher Autoren und umfangreiche Berechnungen notwendig. Bei den Rechnungen sind 3 Forderungen gleichzeitig zu erfüllen.

- 1) Das aufzufindende parakristalline Gitter muß mit der makroskopischen Dichte und dem aus dem Strahlungsexperiment gefundenen mittleren Abstand unmittelbarer Nachbarn verträglich sein.
- 2) Es muß einem Gittertyp gehorchen, der vor allen Dingen die experimentelle AVK bei Abständen oberhalb von etwa 4 bis 5 Å gut wiedergibt.
- 3) Die Form der Koordinationsstatistik muß so an das Experiment angepaßt sein, daß mit den Faltungspotenzen Gl.(6) die Abstandsverteilungen so berechnet werden können, daß ihre Summe die experimentelle AVK von den zweitnächsten Nachbarn an richtig wiedergibt.

Dieser Ausschluß des 1. Maximums der AVK ist dadurch bedingt, daß, wie die umfangreichen Rechnungen eindeutig gezeigt haben, das 1. Maximum der synthetischen AVK systematisch zu etwas höheren r -Werten verschoben werden muß, als dem Maximum der experimentellen Kurve entspricht. Das 1. Maximum der synthetischen Kurve stimmt nach der Verschiebung etwa mit dem aus der Gitterkonstanten berechneten und auf die Untersuchungstemperatur extrapolierten Wert des kürzesten Atomabstands im Kristallgitter r_g überein (Tab.5).

Die Verschiebung des 1. Maximums der experimentellen, die wahren Abstandsverhältnisse wiedergebenden Kurve zu etwas kleineren r -Werten gegenüber dem 1. Maximum der synthetischen Kurve ist durch Korrelationen zwischen Form und Abstand unmittelbar benachbarter Teilchen bedingt.

Die Berechnungen der synthetischen AVK für ein vorgegebenes Gittermodell wurden mit Hilfe eines elektronischen Digitalrechners, der Zuse Z23, durchgeführt. Die Z23 war die einzige Rechenmaschine, die für diese Rechnungen in ausreichendem Umfang zur Verfügung stand. Die Speicherkapazität der Z23 ist für die hier gestellte Aufgabe etwas zu knapp und ihre Rechengeschwindigkeit ist relativ niedrig, so daß es zum Teil nicht möglich war, die Rechnungen über einen ausreichend großen Abstandsbereich und mit genügend kleiner Schrittweite Δr durchzuführen.

Im Folgenden werden nun die größeren Rechenschritte der maschinellen Rechnung zusammenfassend beschrieben und in einem Flußdiagramm (Fig.6) dargestellt.

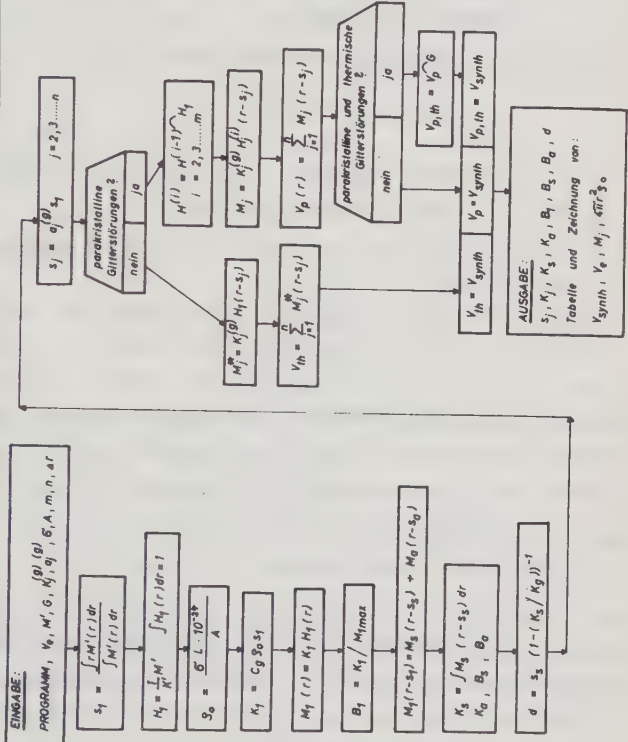
Es beginnt

1) mit dem Einlesen

- a) des eigentlichen Rechenprogramms
- b) der Daten der experimentellen AVK: $V_e(r)$
- c) der gewählten, mit der Schrittweite Δr gerasteten 1. Abstandsstatistik $M'(r)$
- d) der gerasterten Gaußkurve der thermischen Gitterstörungen G mit der aus der charakteristischen Temperatur ermittelten integralen Breite B_{th}
- e) der Abstandsverhältnisse $a_j^{(g)}$ und der Koordinationszahlen $K_j^{(g)}$ des gewählten Kristallgittertyps: (g)
- f) der konstanten Werte für die makroskopische Dichte σ der Probe bei der entsprechenden Temperatur T , des Atomgewichts A , der Nummern der entferntesten, noch

FLUSSDIAGRAMM

Berechnung der Atomverteilung
in einem thermisch und parakristallin gestörten Gitter



berücksichtigten Abstandsstatistik und der verschiedenen benötigten Bereichsgrenzen und Schrittweiten.

- 2) wird zu Beginn der Rechnung der Schwerpunkt s_1 der eingegebenen 1. Abstandsstatistik M' ermittelt
- 3) M' auf 1 normiert, $M' \rightarrow H_1$
- 4) die mittlere Packungsdichte berechnet

$$(19) \quad \rho_0 = \sigma L 10^{-24} A^{-1}$$

wobei L die Loschmidt-Zahl, σ die makroskopische Dichte in g/cm^3 und A das Atomgewicht ist.

- 5) Da die mittlere Packungsdichte auch durch den Kristallgittertyp durch

$$(20) \quad \rho_0 = \frac{K_1}{C_g s_1}$$

gegeben ist, wobei C_g eine gittertypabhängige Konstante ist, läßt sich aus dieser Beziehung die zu s_1 und ρ_0 gehörende Koordinationszahl K_1 berechnen. Daraus folgt dann

- 6) die 1. Koordinationsstatistik M_1 nach Gleichung (10) und deren integrale Breite B_1 .
- 7) Die asymmetrische Statistik M_1 wird entsprechend Gl.(15) in einem symmetrischen (s) und einen bei größeren r -Werten liegenden Rest (a) zerlegt und die Schwerpunkte s_s und s_a , Koordinationszahlen K_s und K_a und integralen Breiten B_s und B_a bestimmt. Damit läßt sich
- 8) nach Gl.(18) der mittlere Durchmesser der Parakristalliten d berechnen.
- 9) Mit Hilfe der vorgegebenen Abstandsverhältnisse der Gitterschwerpunkte $a_j^{(g)}$ im gewählten idealen Gitter werden die Schwerpunkte s_j der Flüssigkeitsstatistiken H_j , mit $j=2,3,\dots,n$, berechnet, Gl.(9).

- 10) In einem Zyklus werden die höheren Faltungspotenzen $H^{(i)}$ bis zum Grade $i=m$ berechnet, Gl.(6).
- 11) Zur Bestimmung der Abstandsstatistiken M_j bis zur Nummer $j=n$ müssen die richtigen Koordinationszahlen $K_j^{(g)}$ und die Faltungspotenzen entsprechenden Grades berücksichtigt und die Verschiebung der Schwerpunkte von M_j an die richtigen Stellen $r=s_j$ bestimmt werden, Gl.(10).

- 12) Da im allgemeinen

$$s_j - s^{(i)} \neq k \Delta r \quad k = 0, 1, 2, \dots, m_s$$

oder

$$m_s \Delta r < s_j - s^{(i)} < m_{s+1} \Delta r$$

die Punkte der gerasterten Abszisse der Statistik j also nicht mit den Rasterpunkten der 1. Statistik zusammenfallen, müssen die Ordinatenwerte der Statistik j so interpoliert werden, daß die durch Interpolation gewonnenen Werte zu den gleichen Abszissenrasterpunkten gehören wie die der 1. Statistik.

- 13) Die rein parakristallin gestörte, synthetische AVK $V_p(r)$ für die vorgegebene Abstandsstatistik H_1 ist durch die Addition aller zu einem bestimmten Abstand gehörenden Einzelbeträge H_j gegeben, Gl.(11).
- 14) Die überlagerten rein thermischen Gitterstörungen werden durch Faltung von V_p mit G berücksichtigt, Gl.(14).
- 15) Am Schluß folgt durch die Rechenmaschine die Ausgabe der synthetischen AVK $V_{p,th}$ und der interessierenden Zwischenergebnisse in Tabellen- und Kurvenform.

Die 1. Koordinationsstatistik $M(r)$ und der Kristallgittertyp müssen nun so lange variiert und die Rechnungen mit den so veränderten Parametern wiederholt werden bis eine Rechnung eine befriedigende Anpassung an die experimentelle Kurve ergibt.

H. Ergebnisse der Rechnungen

=====

1.) symmetrische Abstandsstatistiken

Am Beispiel der AVK einer Goldschmelze, die von Pfannenschmid [20] gemessen wurde, soll gezeigt werden, wie empfindlich die errechneten synthetischen AVK auf die Vorgabe sowohl des Gittertyps, als auch der Art der Gitterstörungen und der Form der 1. Koordinationsstatistik reagieren.

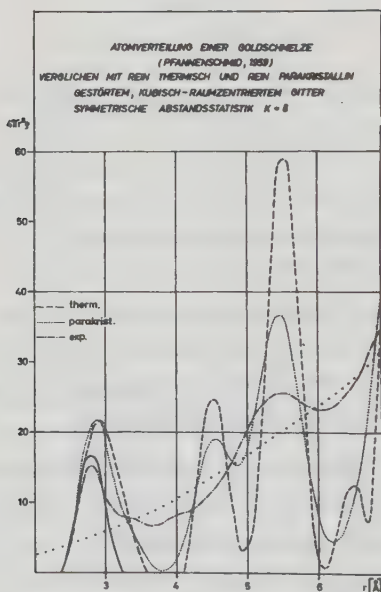


Fig.7

In Fig.7 wurde in das 1. Maximum der experimentellen AVK eine möglichst gut angepaßte symmetrische Koordinationsstatistik mit der Koordinationszahl $K_1=8$ gelegt. Dieses

entspricht etwa dem Vorgehen der meisten Autoren. Naturgemäß müßte man nun aus $K_1=8$ auf ein kubisch-raumzentriertes Gitter schließen. Die Fig.7 zeigt die berechneten AVK sowohl für eine rein thermisch als auch für ein rein parakristallin gestörtes, kubisch-raumzentriertes Gitter. Es ist offensichtlich, daß diese Strukturdeutung ausgeschlossen werden kann.

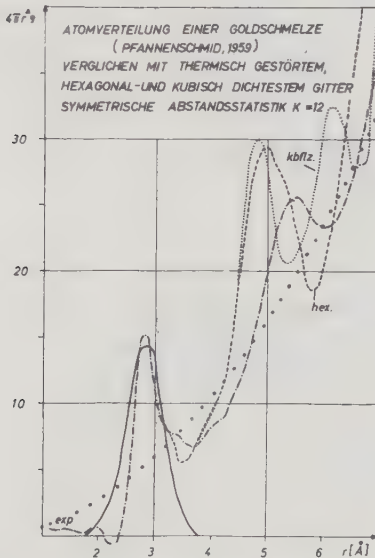


Fig.8

In Fig.8 wurde die Koordinationszahl der 1. Abstandsstatistik willkürlich auf 12 erhöht und nur thermische Gitterstörungen angenommen. Die Abweichung von dem experimentellen 1. Maximum ist nun allerdings bei etwa $r \approx 2 \text{ \AA}$ sehr erheblich und kann nicht allein durch den Aborucheffekt und durch

Korrelationen erklärt werden. Abgesehen von dieser Diskrepanz stimmt der Kurvenverlauf auch oberhalb $4 \text{ \AA}$ für die dichtesten Packungen nicht mit dem Experiment überein.

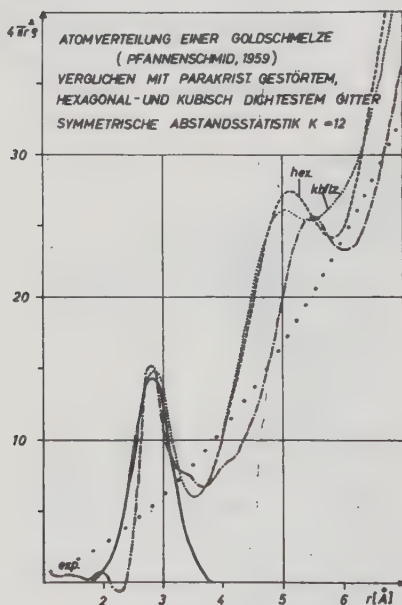


Fig.9

Besser sieht es schon in Fig.9 aus. Hier wurden neben $K_1=12$ rein parakristalline statt thermischer Gitterstörungen angenommen. Die stark dämpfende Wirkung dieser parakristallinen Störungen macht sich hier vorteilhaft bemerkbar. Von einer Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve kann jedoch keine Rede sein, zumal das 2. experimentelle Maximum bei höheren r -Werten liegt als die berechneten.

Ähnliche Berechnungen an anderen Metallschmelzen ergaben gleichartige Ergebnisse. Es konnte damit gezeigt werden,

daß die radiale Atomverteilung in Flüssigkeiten nicht durch eine synthetische AVK dargestellt werden kann, die aus symmetrischen Abstandsstatistiken aufgebaut ist. Damit ist es dann auch nicht möglich, die AVK von Flüssigkeiten als rein thermisch gestörtes Kristallgitter darzustellen.

2.) asymmetrische Abstandsstatistiken mit rein parakristallinen Gitterstörungen

Das Ergebnis der Überlegungen des Abschnittes H1), daß die Darstellung der AVK mit Hilfe symmetrischer Abstandsstatistiken nicht möglich ist, führte zu der Annahme asymmetrischer Koordinationsstatistiken, deren physikalisch mögliche Deutung schon im Abschnitt F angegeben wurde.

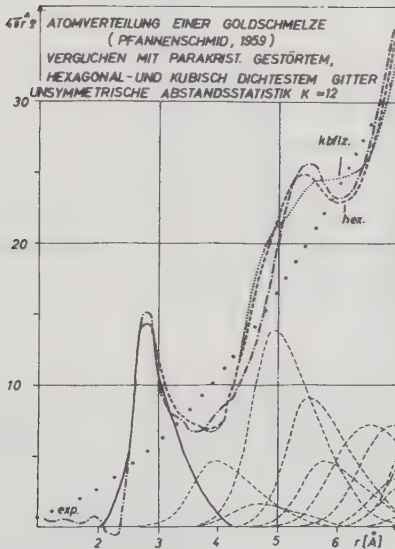


Fig.10

Fig.10 zeigt die beste Anpassung an die Goldkurve von Pfannenschmid mit einer asymmetrischen Statistik bei rein parakristallinen Gitterstörungen für das hexagonal- und das kubisch-dichteste Gitter. Die hexagonal-dichteste Packung gibt die experimentelle Kurve innerhalb der Fehlergrenzen der Meß- und Rechengenauigkeit sehr gut wieder. Da Gold im festen Zustand kubisch-dichtest kristallisiert ist, wurde in Fig.10 auch die beste Anpassung für diesen Gittertyp eingetragen. Man sieht, daß das 2. Maximum und das 2. Minimum gegenüber der experimentellen Kurve stark abgeflacht sind. Die experimentelle AVK kann also nicht durch eine kubisch-dichteste Packung gedeutet werden.

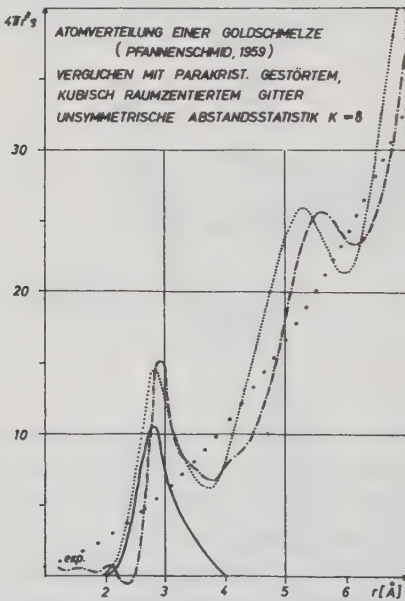


Fig.11

Fig.11 zeigt schließlich das Ergebnis der besten Anpassung bei Annahme eines kubisch-raumzentrierten Gitters.

Offensichtlich kann auch dieser Gittertyp als Deutungsmöglichkeit der Abstandsverteilung ausgeschlossen werden.

Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit den anhand von Fig.5 angestellten Betrachtungen, so sieht man, daß diese auch für asymmetrische Abstandsstatistiken in recht guter Näherung gültig sind.

3.) asymmetrische Abstandsstatistiken mit thermischen und parakristallinen Gitterstörungen

Bei den bisher diskutierten Rechnungen wurden nur rein parakristalline Gitterstörungen angenommen. Sicher führen die Atome in den Flüssigkeiten außerdem auch thermische Oszillationen um ihre jeweiligen Schwerpunkte aus. Zur Berücksichtigung des thermischen Anteils in der synthetischen AVK ist die für rein parakristalline Gitterstörungen berechnete Summe der Abstandsstatistiken nach Gleichung (14) noch mit dem thermischen Anteil zu falten.

Nach dieser Methode wurden nun eine ganze Reihe von AVK von Metallschmelzen und Edelgasen, die von verschiedenen Autoren bei Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunktes gemessen wurden, analysiert (Tab.3). In allen Fällen konnte eine befriedigende Anpassung an die experimentelle AVK nur bei Annahme eines gestörten, hexagonal-dichtesten Gitters und asymmetrischer Abstandsstatistiken in den Flüssigkeiten erzielt werden.

Fig.12 und Fig.13 zeigen die Ergebnisse der Anpassung der synthetischen AVK an die von Pfannenschmid [20] angegebene AVK einer Silberschmelze bei Annahme der beiden dichtesten Gittertypen. Für die hexagonal-dichteste Packung erhält man die fast völlige Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve. In Fig.12 sind außerdem die ersten 26 Abstandsstatistiken, aus denen sich die synthetische AVK zusammensetzt, eingezeichnet.

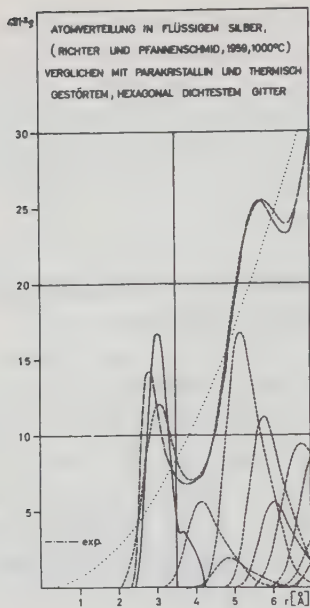


Fig.12

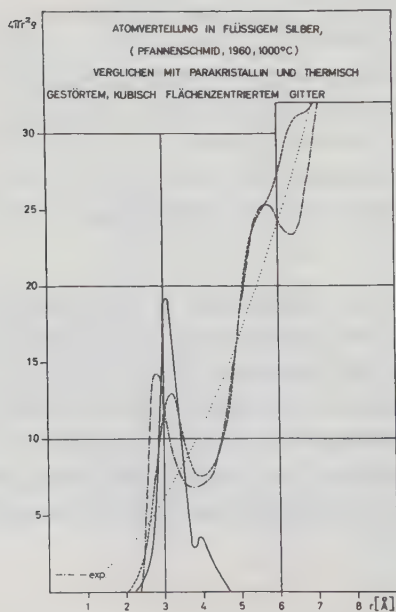


Fig.13

Die Fig.13 zeigt, daß das kubisch-flächenzentrierte Gitter als Deutungsmöglichkeit ausgeschlossen werden kann.

Von dem hexagonal-dichtest kristallisierenden Magnesium wurden 2 verschiedene AVK der Schmelze, die von Steeb [21][43] bei gleichem Druck und gleicher Temperatur 1963 und 1965 gemessen wurden, untersucht. Der Vergleich der beiden experimentellen Kurven zeigt, daß diese, besonders im Bereich des 2. Maximums, erheblich voneinander abweichen (Fig.14).

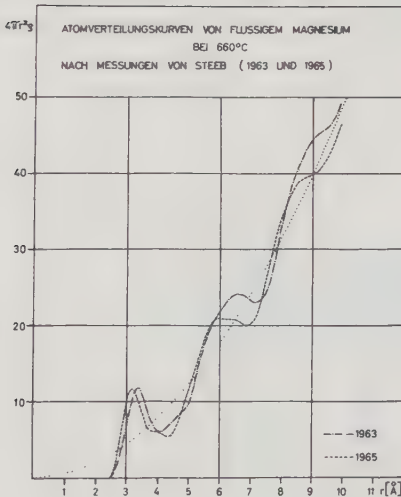


Fig.14

Die Anpassung war an beiden experimentellen Kurven und zwar beide Male nur bei Annahme einer gestörten hexagonal-dichtesten Packung möglich. (Fig.15 und Fig.16) Dies beweist, daß die Information über ein hexagonal-dichtestes Gitter

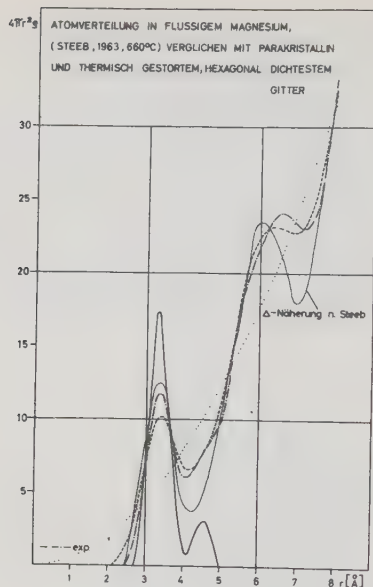


Fig.15

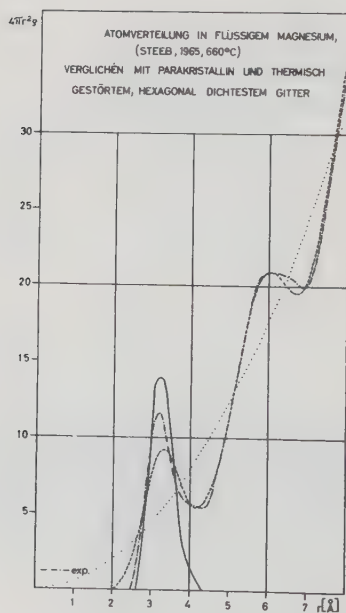


Fig.16

trotz der großen experimentellen Ungenauigkeit als gesichert gelten kann. In Fig.15 ist außerdem die von Steeb selbst nach der Dreiecksnäherung von Kratky [19] berechnete AVK eingezeichnet, die den Verlauf der experimentellen Kurve nur recht schlecht wiedergibt.

Ähnliche Vergleiche wurden auch zwischen je 2 AVK von Bleischmelzen [50][51] und flüssigem Quecksilber [34][52], die bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gemessen wurden, durchgeführt. Die Fig.17,18,19,25,28,29 zeigen die stark voneinander abweichenden experimentellen AVK und die an sie angepaßten, hexagonal-dichtest gepackten, synthetischen Verteilungskurven.

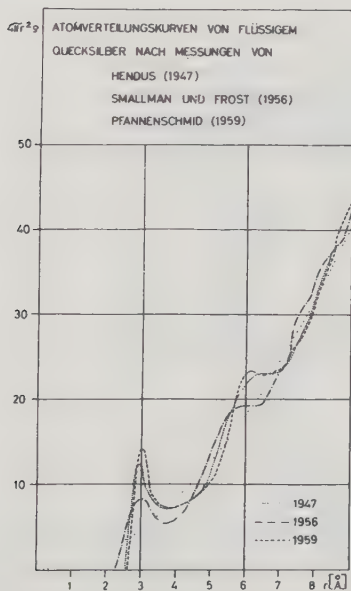


Fig.17

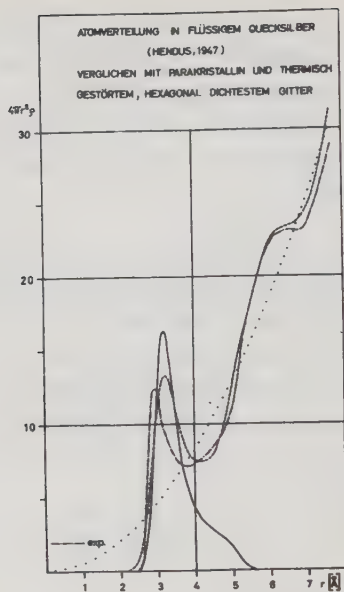


Fig. 18

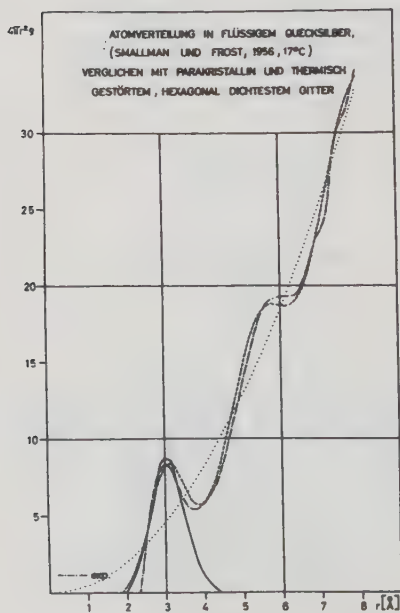


Fig. 19

Die anderen Gittertypen konnten ausgeschlossen werden, obwohl diese Elemente im festen Zustand in einem anderen Gittertyp als hexagonal-dichtest kristallisieren (Pb: kubisch-flächenzentriert, Hg: rhomboedrisch).

Auch die Schmelzen der kubisch-raumzentriert kristallisierenden Alkali-Metalle lassen sich durch eine gestörte Hexagonal-dichteste Packung deuten. Es wurden experimentelle AVK von Na, K und Rb nach Messungen von Gingrich und Heaton (1961) [44] analysiert (Fig.20,21,22).

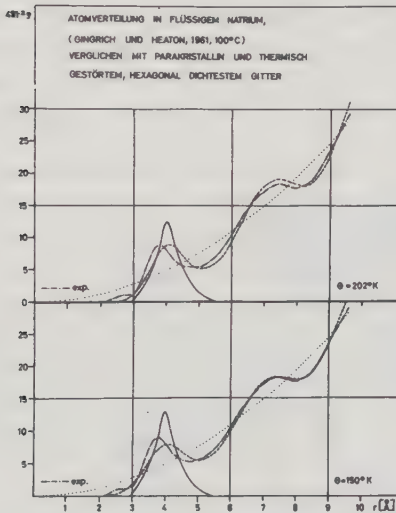


Fig.20

Für Natrium wurden 2 Anpassungen gerechnet, da für die charakteristische Temperatur in der Literatur u.a. die

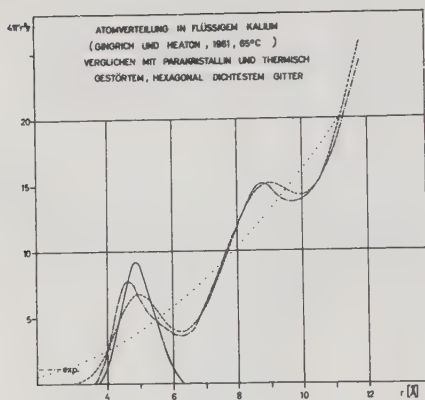


Fig.21

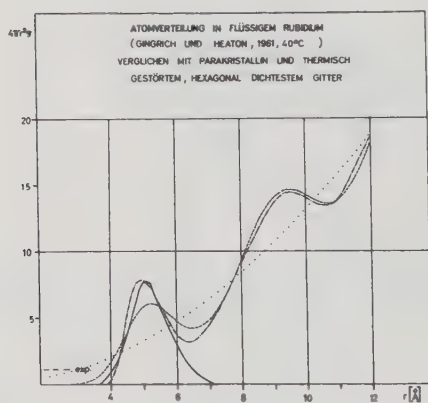


Fig.22

recht unterschiedlichen Werte von 150°K [45] und 202°K [46] gefunden wurden. Die Ergebnisse der Anpassung unterscheiden sich dagegen kaum (Fig.20 und Tab.3).

Die unterschiedlichen Breiten der thermischen Verteilung sind also nur von geringem Einfluß auf die synthetische AVK, zumindest solange man das 1. Maximum der experimentellen AVK wegen der Korrelationen bei den Anpassungen nicht berücksichtigt. Das beruht darauf, daß bei der Faltung zweier Gauß-förmiger Funktionen sich deren Breiten quadratisch addieren. Das 2. und die folgenden Maxima der experimentellen AVK werden also von der gegen sie schmalen thermischen Verteilungskurve durch die Faltung kaum verbreitert. Das erklärt weiter, warum es möglich ist, die Atomabstandsverteilung in den experimentellen AVK auch durch geeignet gewählte, rein parakristalline Gitterstörungen anzupassen, während dies durch rein thermische Gitterstörungen, wie vorn gezeigt wurde, nicht möglich war.

Auch bei den flüssigen Edelgasen läßt sich die Atomverteilung durch eine gestörte hexagonal-dichteste Packung deuten, wie in Fig.23 für Argon [47] und Fig.24 für Neon [48] gezeigt wird. In Fig.23 sind zusätzlich als Vergleich die nach den thermo-dynamischen Gittermodellen der Flüssigkeit, der Zellen- und der Tunnel-Theorie von Rushbrooke und Barker [14] errechneten synthetischen AVK für Argon eingezeichnet. Man sieht deutlich die Überlegenheit des Modelles der "parakristallinen" Flüssigkeit.

Der Einfluß der Temperatur auf die Struktur der Metallschmelzen wurde bei Blei untersucht. Hier existieren zahlreiche Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die von Sharrah und Mitarbeitern [49][50] und die von Averbach und Mitarbeitern [25][51] veröffentlichten experimentellen AVK. Während die bei knapp oberhalb des Schmelzpunktes gemessenen Kurven

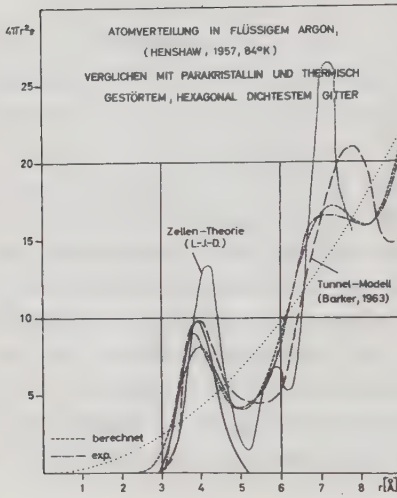


Fig.23

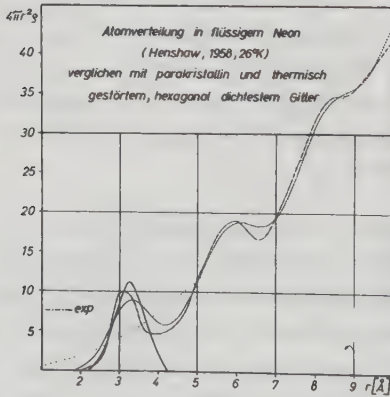


Fig.24

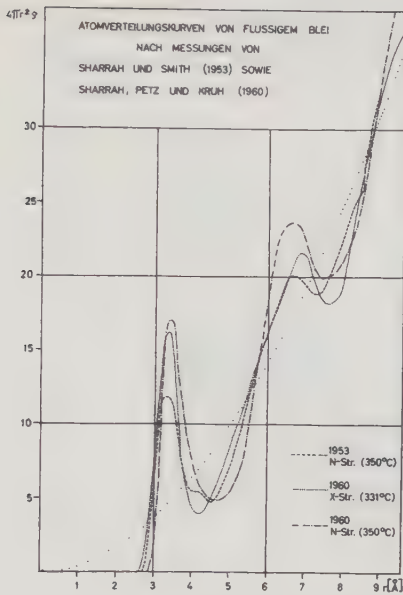


Fig.25

(Fig.27,28,29) nur als eine hexagonal-dichteste Packung zu deuten sind, kann man bei den 223°C und 273°C oberhalb des Schmelzpunktes gemessenen Kurven nicht mehr eindeutig zwischen der hexagonal- und der kubisch-dichtesten Packung und dem kubisch-raumzentrierten Gitter unterscheiden.

(Fig.30,31,32) Es könnte vielleicht sogar ein Gemisch der verschiedenen Gittertypen vorliegen. Vergleicht man nämlich die Fig.30 mit der Fig.31 im Bereich des 2. Maximums und Minimums, so scheint die experimentelle Bleikurve bei 550°C durch die Mittelung über die synthetische, hexagonal-dichteste und die synthetische, kubisch-dichteste Packung darstellbar zu sein. Die relativen Abstandsschwankungen der

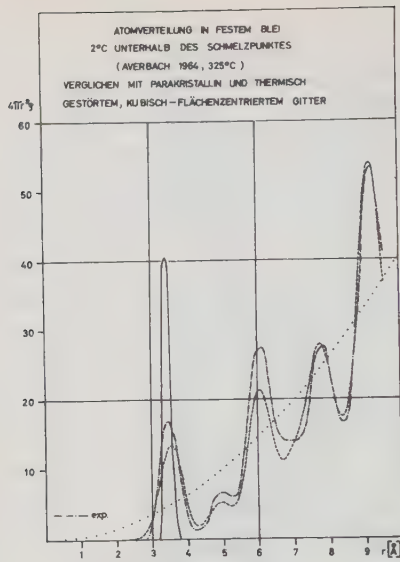


Fig.26

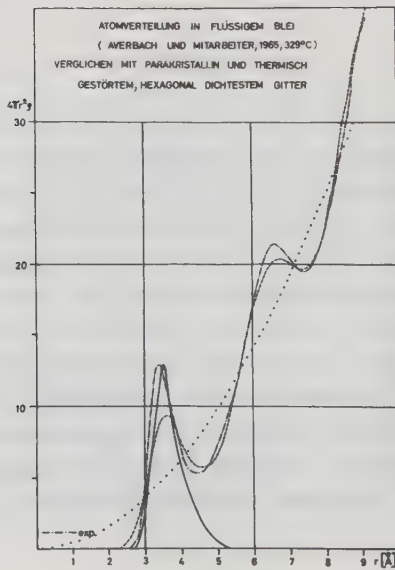


Fig.27

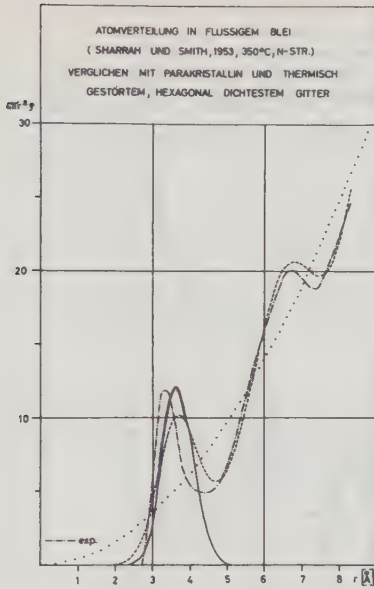


Fig. 28

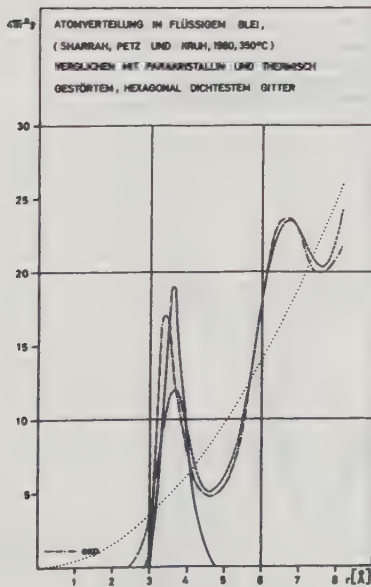


Fig. 29

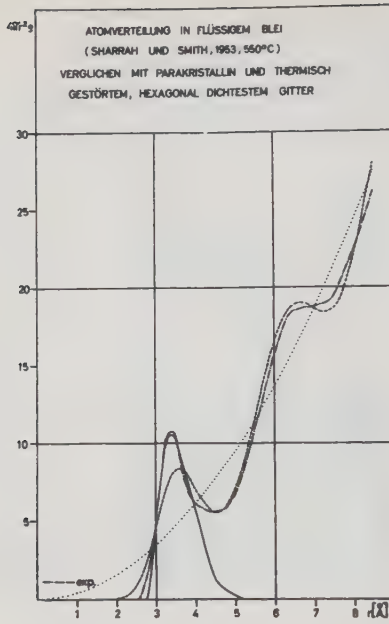


Fig. 30

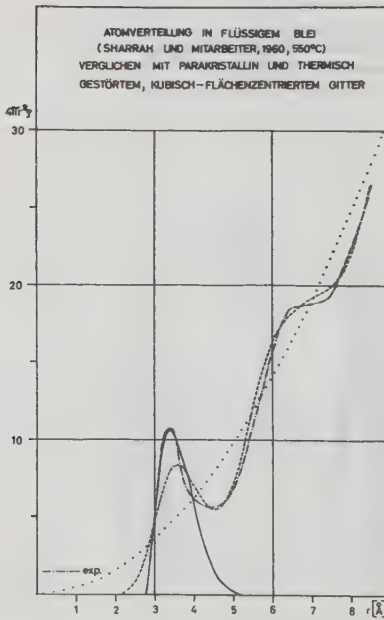


Fig. 31

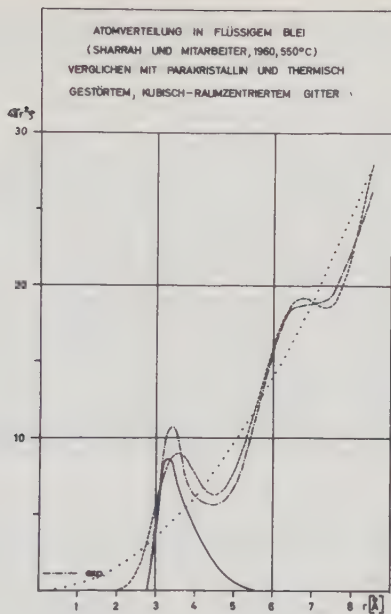


Fig.32

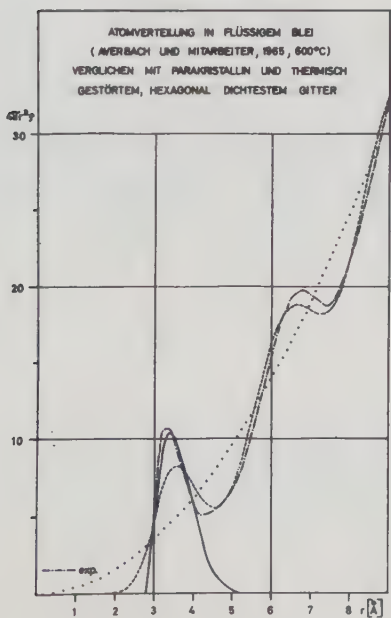


Fig.33.

nächsten Nachbarn g_p betragen bei dieser Kurve bereits über 12% (Tab.3). Dieses Ergebnis war nach den Betrachtungen zu Fig. 5 zu erwarten.

Von Averbach und Mitarbeitern [51] wurde auch die radiale AVK von kristallinen Blei 2°C unterhalb des Schmelzpunktes bestimmt (Fig.26). Auch für diese Kurve wurde die beste Anpassung unter der Annahme einer kubisch-dichtesten Packung gerechnet. Leider mußte diese, wegen der zu geringen Speicherkapazität der Rechenmaschine auf den Abstandsbereich bis etwa 10 Å und die relativ große Schrittweite $\Delta r = 0,1$ Å bei den Rechnungen beschränkt werden, so daß dem Ergebnis der Anpassung in diesem Fall nur ein bedingter Aussagewert zuzubilligen ist.

Man erkennt in Fig. 26, daß die synthetische AVK nur das 3. und 4. Maximum richtig wiedergibt, während neben dem bei Flüssigkeiten sonst nur veränderten 1. Maximum hier wahrscheinlich auch noch das 2. Maximum durch die Korrelationen beeinflusst wird. Weiter mußten hier für die Anpassung neben den thermischen parakristalline Gitterstörungen mit etwa 3,4% relativen Abstandsschwankungen berücksichtigt werden. (Tab.3) Die parakristallinen Gitterstörungen treten also schon unterhalb des Schmelzpunktes auf. Es mußten also auch beim festen Blei asymmetrische Abstandsstatistiken zur Anpassung an die experimentelle Kurve benutzt werden.

J. Diskussion der Ergebnisse

Die quantitativen Ergebnisse der im vorigen Abschnitt besprochenen Analysen der einzelnen Elemente wurden in mehrere Tabellen zusammengefaßt. Aus diesen lassen sich einige Schlüsse auf die Natur der Schmelzen ziehen. In der Tabelle 3 wurden die für die Analyse wichtigen physikalischen Daten der einzelnen Elemente und die Ergebnisse der Anpassung, die Schwerpunkte, Koordinationszahlen und integrale Breiten der Koordinationsstatistiken M_1 eingetragen. Für die Bleikurven wurden in Tabelle 4 die Abstandsschwankungen der einzelnen Maxima unter Berücksichtigung der speziellen Betrachtungen von Averbach [25] [51] aufgeführt. In der Tabelle 5 schließlich sind die Abstände zwischen den Schwerpunkten der Kristallgitter, der experimentellen und synthetischen Kurven für die verschiedenen Elemente tabelliert.

1.) Koordinationszahlen

Eine Betrachtung der Tabelle 3 zeigt, daß die Koordinationszahlen des symmetrischen Teiles der 1. Koordinationsstatistik K_s etwa mit der Koordinationszahl K_e des 1. Maximums der experimentellen Kurve übereinstimmt. Die Koordinationszahlen der durch die Rechnungen gefundenen asymmetrischen 1. Gesamtstatistik K_1 nehmen jedoch bei den meisten Metallen Werte an, die oberhalb der Koordinationszahl der dichtesten Packung $K_g=12$ bei etwa $K_1=13$ liegen. Die Erklärung für diese hohe Koordinationszahl ist jedoch, wie im Abschnitt F diskutiert wurde, eine völlig andere als sie von Bernal [53] angegeben wird, der bei seinen Kugelmodellversuchen auf einen Wert kam von $K \approx 14$.

Der symmetrische Teil der 1. Statistik M_s umfaßt etwa 80% der Gesamtstatistik M_1 . Der Schwerpunkt des Restteiles s_a ist jedoch etwa $s_a - s_s = 0,8 \text{ \AA}$ gegenüber dem Schwerpunkt des symmetrischen Teiles s_s zu größeren r-Werten verschoben.

Bei den Edelgasen sind die Koordinationszahlen K_1 der gesamten 1. Statistik kleiner als 12. Das könnte mit der geringeren Dichte der flüssigen Edelgase im Verhältnis zu den Metallschmelzen zu erklären sein. Bei ihnen beträgt der Abstand der Schwerpunkte der beiden Teile der 1. Statistik im Mittel etwa $s_a - s_s \approx 0,9 \text{ \AA}$. Auch beträgt die Volumenänderung beim Schmelzen ($\Delta V/V$) der Edelgase mehr als 10% gegenüber nur 2 bis 6% bei den untersuchten Metallschmelzen.

Die Tabelle 3 gibt auch recht gut den Einfluß der Temperatur auf die Koordinationszahl am Beispiel des Bleis wieder. Je höher die Untersuchungstemperatur T über dem Schmelzpunkt T_m liegt, um so mehr nehmen die Koordinationszahlen K_e , K_1 und K_s ab, während K_a zunimmt. 2°C unterhalb des Schmelzpunktes wurde für Blei $K_a \approx 0,5$ errechnet. Das zeigt die geringeren, aber doch merklichen, parakristallinen Gitterstörungen im festen Zustand.

Aus dem Verhältnis K_s/K_g läßt sich, wie im Abschnitt F gezeigt wurde, der mittlere Durchmesser der Parakristalliten d bestimmen. Man erhält bei Untersuchungstemperaturen, die knapp oberhalb des Schmelzpunktes liegen, Werte zwischen 20 und $40 \text{ \AA}$. Die starke Streuung dieser Werte ist durch die schon vorn diskutierte Ungenauigkeit der experimentellen Kurven bedingt, wie im Falle von Hg, Pb und Mg gezeigt werden konnte. Für die beiden 223 und 273°C oberhalb des Schmelzpunktes gemessenen AVK von Pb wurden Durchmesser von etwa $d \approx 10 \text{ \AA}$ errechnet. Wie zu erwarten, nimmt der mittlere Durchmesser der Parakristalliten in der Flüssigkeit mit wachsender Temperatur ab.

Averbach und Mitarbeiter [25] errechneten aus der Dämpfung der Maxima der experimentellen AVK einen "critical correlation distance" d , betonen aber, daß sie damit keine Vorstellung über den Durchmesser eines Makropartikels verbinden. Für Blei bei 329°C erhalten sie $d' = 22,4 \text{ \AA}$ und bei 600°C $d' = 20,0 \text{ \AA}$.

Der Wert für Pb bei 329°C zeigt recht gute Übereinstimmung mit dem hier errechneten mittleren Durchmesser der Parakristalliten, liegt bei 600°C aber um den Faktor 2 zu hoch (Tab.4).

Die Angabe $d=65 \text{ \AA}$ für festes Blei bei 325°C ist nur von bedingtem Wert, da bisher nur diese eine experimentelle AVK eines festen Elementes, noch dazu, wie vorn beschrieben, mit relativ unzureichenden Mitteln, analysiert werden konnte. Auch hängt der Wert von d nach Gleichung (18) stark von dem Verhältnis K_s/K_g ab. Für $K_s \approx K_g$, wie es bei den festen Elementen der Fall ist, treten erhebliche Schwankungen dieses Verhältnisses und damit des mittleren Durchmessers der Parakristalliten auf. Bevor also nicht zahlreiche Messungen von festen Elementen in diesem Temperaturbereich durchgeführt und analysiert wurden, können keine allgemeinen quantitativen Aussagen über die parakristallinen Gitterstörungen unterhalb des Schmelzpunktes gemacht werden. Trotz dieser Einschränkung fügen sich jedoch die hier für festes Blei errechneten, quantitativen Ergebnisse der Anpassung an die experimentelle Kurve recht gut in die Tabellen ein und geben physikalisch plausible Resultate.

2.) Atomabstandsschwankungen

Einen weiteren Hinweis auf die Parakristallinität der Metallschmelzen geben die von Averbach und Mitarbeitern [25][51] veröffentlichten mittleren Schwankungsquadrate $\Delta^2 r_e$ seiner 2°C unterhalb sowie 2°C und 273°C oberhalb des Schmelzpunktes gemessenen Maxima der AVK. Die $\Delta^2 r_e$ -Werte steigen mit wachsendem r , zumindest von 3. bis etwa zum 10. Maximum, linear an (Fig.34,35). Für die beiden kürzesten Gitterabstände sind die $\Delta^2 r_e$ -Werte wegen der Korrelationen kleiner. Legt man durch diese Punkte eine Gerade und extrapoliert diese bis $r=0$, so erhält man den Wert für die rein thermischen Gitterstörungen. Würden nur diese rein thermischen Gitterstörungen auftreten, so müßten alle Maxima diese gleiche mittlere Schwankungsbreite Δr_{eth} haben. Diese Werte stimmen recht gut mit den aus der charakteristischen Temperatur berechneten Δr_{th} überein (Gl.5, Tab.4). Aus der Steigung der Geraden durch die $\Delta^2 r_e$ -Werte der verschiedenen Maxima der experimentellen Kurve läßt sich die mittlere relative, parakristalline Schwankung $g_{\text{ep}} = (\Delta r/r)_{\text{ep}}$ bestimmen, die mit dem aus dem 1. Maximum der synthetischen Kurve berechneten Wert bei festem Blei etwa übereinstimmt und bei den Bleischmelzen von 329°C und 600°C jedoch etwas kleiner ist. Baut man mit den so aus den Kurven von Averbach gewonnenen Werten für die thermischen und parakristallinen Schwankungsquadrate $\Delta^2 r_{\text{eth}}$ und $\Delta^2 r_{\text{ep}}$ das synthetische Kristallgitter auf, so haben die einzelnen Gitterabstände die durch die "Treppen"-Kurven in Fig.34 und Fig.35 dargestellten mittleren Schwankungsquadrate. Die von Averbach der experimentellen Kurve entnommenen $\Delta^2 r_e$ -Werte bleiben vom 10. Maximum an etwa konstant. Ein derartiger Effekt ist jedoch physikalisch unglaublich. Daraus würde folgen, daß jenseits des zehntnächsten Nachbarn nur noch thermische Gitterstörungen auftreten, das heißt, daß die kristalline Fernordnung wiederhergestellt wäre. Es ist anzunehmen, daß bei größeren

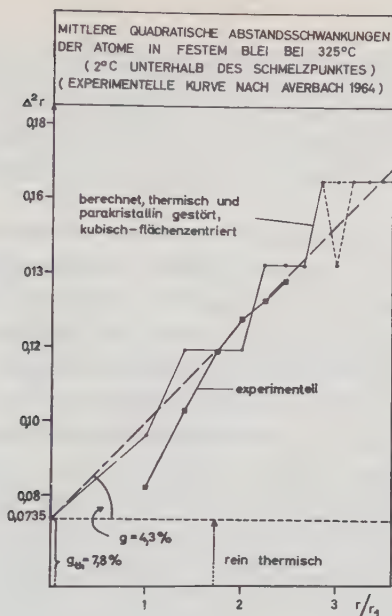


Fig.34

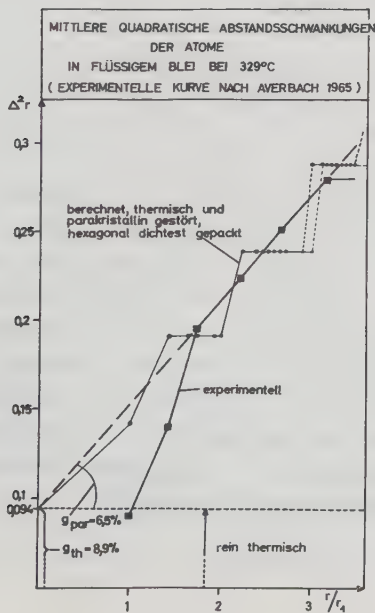


Fig.35

r-Werten einerseits die Zuverlässigkeit der experimentellen Kurve geringer wird und andererseits die Breite der einzelnen Maxima schon so groß ist, daß diese sich nicht mehr eindeutig trennen und damit bestimmen lassen.

Aus den in Tabelle 4 angegebenen Schwankungsbreiten Δr_e für das 1. Maximum der verschiedenen experimentellen Bleikurven läßt sich kein eindeutiger Gang mit der Temperatur ablesen. Dies ist sicher durch die vorn diskutierte Ungenauigkeit der experimentellen Kurven bedingt. Diesen Gang mit der Temperatur kann man jedoch bei der Schwankungsbreite der parakristallin und thermisch gestörten 1. synthetischen Abstandsstatistik Δr_1 feststellen. Bemerkenswert ist weiter, daß das Δr_a für die interpartikulären Abstände für das feste Blei deutlich kleiner ist als bei den Bleischmelzen. An den Werten für die relativen parakristallinen Abstandsschwankungen des 1. Maximums der synthetischen Kurve g_p und dem entsprechenden aus den $\Delta^2 r$ -Kurven von Averbach (Fig.34) ermittelten g_{ep} sieht man, daß diese am Schmelzpunkt offenbar verhältnismäßig steil ansteigen, ohne allerdings eine ausgesprochen diskontinuierliche Eigenschaft zu zeigen. Für Temperaturen, die nicht allzu hoch oberhalb des Schmelzpunktes liegen, wurden für g_p Werte errechnet, die fast alle zwischen 10 und 12% liegen (Tab.3, Tab.4). Für Blei 2°C unterhalb des Schmelzpunktes ergab sich der wesentlich niedrigere Wert von $g_p=3,4\%$ bzw. $g_{ep}=4,3\%$. Die stark aus dem Bereich von 10 bis 12% in Tabelle 3 herausfallenden Werte für Quecksilber [52], Blei bei 350°C [50] und Rubidium [44] sind wahrscheinlich auf fehlerhafte experimentelle AVK zurückzuführen. So konnte bei der Rubidiumschemelze, bei der wegen des sehr breiten 1. Maximums der experimentellen Kurve $g_p=12,8\%$ ist, gezeigt werden, daß sich entsprechend Fig.5 die besten Anpassungen der 3 dichtesten Gittertypen an die experimentelle Kurve kaum unterscheiden.

Der Tabelle 4 entnimmt man weiter, daß $\Delta r_e \approx \Delta r_{th}$ ist. Die zu demselben Parakristalliten gehörenden Atome sind also praktisch fast nur thermisch gestört. Die parakristallinen Gitterstörungen sind damit vornehmlich auf die Korngrenzen beschränkt.

3.) Schwerpunkte

Interessante Aussagen gewinnt man auch, wenn man die relative Lage der Schwerpunkte der experimentellen und der synthetischen Kurve sowie des Kristallgitters des entsprechenden festen Zustandes betrachtet (Tab.5).

Der Schwerpunkt des 1. Maximum der experimentellen Kurve r_e ist gegenüber dem des symmetrischen Teiles der 1. synthetischen Abstandsstatistik s_g um bis zu $0,2 \text{ \AA}$ zu kleineren r -Werten verschoben. Vergleicht man weiter die Lagen von r_e mit den aus der Gitterkonstanten für die betreffende Temperatur der Schmelze errechneten kürzesten Atomabstand r_g , so erkennt man, daß sich für die in dichtester Packung kristallisierenden Metalle $\Delta r_{ge} = r_g - r_e \approx 0,1 \text{ \AA}$, für die kubisch-raumzentriert kristallisierenden Alkalimetalle $\Delta r_{ge} \approx -0,05 \text{ \AA}$ und für die Edelgase $\Delta r_{ge} \approx -0,1 \text{ \AA}$ innerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Kurve ergibt. Für die dichtest gepackt kristallisierenden Metalle läßt sich der positive Wert von Δr_{ge} durch einen von Honjo [54] an kubisch kristallisierenden Metallen gefundenen Effekt beschreiben. Die Atome innerhalb desselben Parakristalliten bilden kleine Gruppen, in denen die Atome thermisch gleichphasig schwingen und somit kleinere Abstände voneinander haben. Bei den Alkalimetallen liegen die Verhältnisse etwas komplizierter, da bei ihnen beim Schmelzen zusätzlich eine Strukturänderung vom kubisch-raumzentrierten zum hexagonal-dichtesten Gitter unter Vergrößerung der Gitterkonstanten eintritt. Da die in Tabelle 5 benutzten r_g -Werte sich jedoch auf die Gitterkonstante des kubisch-raumzentrierten Gitters der festen Alkalimetalle beziehen,

also zu klein sind, erhält man für Δr_{ge} negative Werte. Auch für die Edelgase ergaben sich negative Werte für etwa $\Delta r_{ge} \approx -0,1 \text{ \AA}$, die vielleicht mit der schon vorn besprochenen 3 bis 5fach größeren Volumenänderung beim Schmelzen gegenüber den Metallen und der dadurch bedingten stärker aufgelockerten Abstandsverteilung zu erklären ist.

Der Schwerpunkt der asymmetrischen synthetischen 1. Abstandsstatistik s_1 liegt bei etwa $0,2 \text{ \AA}$ größeren Abständen als der entsprechende Abstand im extrapolierten festen Kristallgitter r_g (Tab.5). Das entsteht dadurch, daß am Schmelzpunkt der den interpartikulären Abständen entsprechende Teil der 1. Statistik mit unterhalb des Schmelzpunktes im Mittel etwa $0,2 \text{ \AA}$ größeren Atomabständen als beim symmetrischen Teil, der den intrapartikulären Abständen entspricht von $s_a - s_s \approx 0,2 \text{ \AA}$ auf etwa $s_a - s_s \approx 0,8 \text{ \AA}$ vergrößert wird. Der Schwerpunkt des symmetrischen Teiles der synthetischen 1. Abstandsstatistik s_s fällt, innerhalb der Fehlergrenzen, mit dem entsprechenden Abstand im festen Zustand r_g zusammen. Für die Alkalimetalle beträgt die Differenz im Mittel jedoch $s_s - r_g \approx 0,25 \text{ \AA}$, was auch hier wieder auf den zu kleinen r_g -Wert zurückzuführen ist.

K. Zusammenfassung:

Die einatomige Flüssigkeit als Polyparakristall

Die einatomigen Schmelzen von in dichtester Packung und kubisch-raumzentriert kristallisierenden Metallen, von Quecksilber sowie von flüssigen Edelgasen lassen sich in der Nähe des Schmelzpunktes als polyparakristallines Material deuten. Schon unterhalb des Schmelzpunktes sind die Kristalle parakristallin gestört. Beim Schmelzen tritt diskontinuierlich eine starke Zunahme der Zahl der Korngrenzen auf und ganze Bereiche des Kristalles von im Mittel 20 bis 40 Å Durchmesser gehen unter teilweiser Umordnung der Atomabstände in eine thermisch und parakristallin gestörte, hexagonal-dichteste Packung in die Flüssigkeit über. Die Koordinationsstatistiken setzen sich in der Schmelze dementsprechend aus 2 Arten von Abständen zusammen. Die Kürzeren entsprechen den Abständen zwischen benachbarten Atomen innerhalb desselben Parakristalles und haben etwa die gleiche Länge wie im Festkörper. Die im Mittel um etwa 0,8 Å längeren Abstände verbinden Nachbaratome, die zu verschiedenen Parakristallen gehören und innerhalb der Korngrenzen liegen. Die Korngrenzen entstehen vornehmlich beim Schmelzen und nehmen einen wesentlichen Teil der Schmelzwärme auf. Die quasikristalline Ordnung besteht innerhalb jedes Parakristalliten überwiegend aus einer thermisch gestörten, hexagonal-dichtesten Packung. Stapelfehler durch teilweise Änderung der ABAB-Schichtenfolge der hexagonal-dichtesten Packung in eine ABCABC-Folge der kubisch-dichtesten Packung und umgekehrt sind möglich, dürften aber keinen großen Anteil ausmachen, da sonst das kubisch-dichteste Gitter als Flüssigkeitsstruktur nicht so eindeutig hätte ausgeschlossen werden können.

Es ist also bemerkenswert, daß die alleinige wesentliche Diskontinuität am Schmelzpunkt in dem Auftreten des um

etwa $0,8 \text{ \AA}$ größeren Typs eines neuen interpartikulären Abstandes besteht. Der wesentliche Teil der Schmelzwärme wird offensichtlich dazu verbraucht, die weniger dicht gepackten Korngrenzen zwischen den einzelnen Parakristalliten aufzubauen.

Mit wachsender Temperatur nimmt die Breite der Koordinationsstatistiken zu und der mittlere Durchmesser der Parakristalliten d ab. Die relative Schwankung der parakristallin gestörten 1. Abstandsstatistik g_p ist merklich schon 2°C unterhalb des Schmelzpunktes vorhanden, liegt knapp oberhalb des Schmelzpunktes bei etwa 10 bis 11% und erreicht bei wesentlich höheren Temperaturen darüber Werte von über 12%. Dann kann man bei der Atomanordnung innerhalb der Parakristalliten nicht mehr eindeutig zwischen einer stark gestörten hexagonal-dichtesten oder kubisch-dichtesten Packung oder einem stark gestörten kubisch-raumzentrierten Gitter unterscheiden. Das ist praktisch gleichbedeutend mit der Aussage, daß hier alle Gittertypen nebeneinander existieren.

Dieses Flüssigkeitsstrukturmodell kann keine Aussage über die Lebensdauer und über die gegenseitige Anordnung der einzelnen Parakristalliten machen. Der einzelne Parakristall existiert wahrscheinlich nur innerhalb eines kurzen Zeitintervalles. Weiter erfaßt die in dieser Arbeit geschilderte Analyse der experimentellen Atomverteilungskurven von Flüssigkeiten nur den mittleren Durchmesser der Parakristalliten. Es sind also auch "Parakristalle" die aus einem einzelnen Atom bestehen neben Parakristallen mit mehr als $100 \text{ \AA}$ Durchmesser denkbar.

Die in dieser Arbeit geschilderte Deutung der Struktur einatomiger Flüssigkeiten ist eine mögliche. Sie ist physikalisch sinnvoll und gibt auch das Verhalten der Materie unterhalb des Schmelzpunktes wieder. Weiter steht sie mit neueren thermo-dynamischen Rechnungen im Einklang [55].

T a b e l l e n
und
L i t e r a t u r

Tabelle 2 a

Abstandsverhältnisse der Abstandsstatistiken, deren Koordinationszahlen und Grad der Faltungspotenzen für das hexagonal-dichteste Gitter

r_n/r_1	Grad der Faltungspotenz	Koordinations- zahl
1,00	0	12
1,41	1	6
1,63	1	2
1,73	1	18
1,92	1	12
2,00	1	6
2,24	2	12
2,38	2	12
2,45	2	6
2,52	2	6
2,58	2	12
2,64	2	24
2,71	2	6
2,89	2	12
3,00	2	6
3,00	3	6
3,11	3	24
3,16	3	12
3,21	3	12
3,27	3	2
3,32	3	12
3,37	3	6
3,42	3	24
3,46	3	6
3,51	4	12
3,61	3	12
3,61	4	12

Tabelle 2 b

Abstandsverhältnisse der Abstandsstatistiken r_n/r_1 ,
deren Koordinationszahlen K, Grad der Faltungspotenz Z und
Lagekoordination in bezug auf die Elementarzelle $q_1q_2q_3$
für das kubisch-flächenzentrierte Gitter

r_n/r_1	q_1	q_2	q_3	Z	K
1,00	1/2	1/2	0	0	12
1,41	1	0	0	1	6
1,73	1	1/2	1/2	1	24
2,00	1	1	0	1	12
2,24	3/2	1/2	0	2	24
2,45	1	1	1	2	8
2,64	3/2	1	1/2	2	48
2,83	2	0	0	3	6
3,00	3/2	3/2	0	2	18
3,00	2	1/2	1/2	3	18
3,16	2	1	0	3	24
3,32	3/2	3/2	1	3	24
3,46	2	1	1	3	24
3,60	2	3/2	1/2	4	36
3,60	5	1	0	4	36

Tabelle 2 c

Abstandsverhältnisse der Abstandsstatistiken r_n/r_1 ,
deren Koordinationszahlen K, Grad der Faltungspotenz Z und
Lagekoordination in bezug auf die Elementarzelle $q_1q_2q_3$
für das kubisch-raumzentrierte Gitter

r_n/r_1	q_1	q_2	q_3	Z	K
1,00	1/2	1/2	1/2	0	8
1,15	1	0	0	1	6
1,60	1	1	0	1	12
1,92	3/2	1/2	1/2	2	24
2,00	1	1	1	1	8
2,31	2	0	0	3	6
2,52	3/2	3/2	1/2	2	24
2,58	2	1	0	2	24
2,83	2	1	1	3	24
3,00	3/2	3/2	3/2	2	8
3,00	5/2	1/2	1/2	4	24
3,27	2	2	0	3	12
3,42	5/2	3/2	1/2	4	48
3,46	2	2	1	3	30

Tabelle 2 d

Abstandsverhältnisse der Abstandsstatistiken r_n/r_1 ,
deren Koordinationszahlen K, Grad der Faltungspotenz Z und
Lagekoordination in bezug auf die Elementarzelle $q_1q_2q_3$
für das kubisch-primitive Gitter

r_n/r_1	q_1	q_2	q_3	Z	K
1,00	1	0	0	0	6
1,41	1	1	0	1	12
1,73	1	1	1	2	8
2,00	2	0	0	1	6
2,24	2	1	0	2	24
2,45	2	1	1	3	24
2,83	2	2	0	3	12
3,00	3	0	0	2	6
3,00	2	2	1	4	24
3,16	3	1	0	3	24
3,32	3	1	1	4	24
3,46	2	2	2	5	8
3,61	3	2	0	4	24
3,74	3	2	1	5	48

Tabelle 3 a

Physikalische Daten und Ergebnisse der Analyse der Atomverteilungskurven verschiedener einatomiger Flüssigkeiten

Lit.	Hg 34 52	Ar 47	Ne 48	Na 44	K 44	Rb 44	Ag 20
T_0	-39°C	84°K	25°K	98°C	64°C	39°C	961°C
T	18°C 17°C	84°K	26°K	100°C	65°C	40°C	1000°C
$T-T_0$	57° 56°	0,2°	1,5°	2,2°	1,3°	1,5°	
θ	95°K	80°K	64°K	105°K 202°K	100°K	65°K	189°K
$\Delta V/V$	0,036	0,144	0,113	0,025	0,024	0,026	0,050
fest. Zust.	rhomboedrisch	kubisch-dicht.	kubisch-raumzentriert				kubisch-dicht.
r_g	3,02	3,76	3,08	3,73	4,62	4,90	2,90 [Å]
r_e	3,00 3,06	3,86	3,17	3,79	4,69	4,87	2,85 [Å]
K_e	6 8,2	8,0	8,8	9,0	9,0	9,5	10,0
s_1	3,55 3,08	3,98	3,26	4,06 4,09	4,94	5,23	3,17 [Å]
s_s	3,15 3,04	3,93	3,20	4,00 4,02	4,86	5,09	3,05 [Å]
s_a	4,00 3,71	4,81	4,21	4,71 4,79	5,67	6,14	3,79 [Å]
K_1	15,4 10,1	11,5	10,7	13,8 14,1	13,1	12,7	14,3
K_s	8,3 8,7	10,0	9,6	10,6 10,9	10,3	9,7	10,7
K_a	7,1 2,4	1,5	1,1	3,2 3,2	2,8	3,0	3,6
B_1	0,90 1,16	1,17	0,96	1,06 1,13	1,38	1,67	0,86 [Å]
B_s	0,48 0,96	1,01	0,92	0,82 0,84	0,95	1,19	0,60 [Å]
B_{th}	0,50	0,80	0,85	1,13 0,85	1,25	1,23	0,70 [Å]
d	11 11	24	16	38 43	34	27	28 [Å]
g_p	10,2 15,1	11,8	11,8	10,4 11,0	11,7	12,8	10,9 [%]

T : absolute Temperatur
 θ : charakteristische Temperatur
 V : Volumen
 K : Koordinationszahl
 r_g : kürzester Gitterabstand
 r_e : Maximum d. experimentellen Kurve

s : Schwerpunkt
 B : integrale Breite
 d : Durchmesser der Parakristalliten
 g_p : relative Abstandsschwankung des parakristallinen gestörten Anteils

Tabelle 3 b

Physikalische Daten und Ergebnisse der Analyse der Atomverteilungskurven verschiedener einatomiger Flüssigkeiten

Lit.	Mg			Pb				
	43	21	51	25	50	49	49	25
T_{σ}	650°C			327°C				
T	660°C			325°C	329°C	350°C	350°C	550°C
$T-T_{\sigma}$	10°			-2°	+2°	23°	23°	223°
Θ	290°K			88°K				
$\Delta V/V$	0,042			0,036				
fest. Zust.	hexagonal dichtest			kubisch-flächenzentriert				
r_g	3,22			3,50	3,50	3,50	3,50	3,51 [Å]
r_e	3,15	3,35	3,48	3,39	3,38	3,40	3,40	3,36 [Å]
K_e	10,4	10,0	12,1	12,6	11,7	9,4	9,5	11,1
s_1	3,30	3,51	3,56	3,69	3,69	3,67	3,63	3,66 [Å]
s_s	3,25	3,31	3,55	3,53	3,54	3,56	3,44	3,25 [Å]
s_a	3,85	4,29	3,77	4,44	4,16	4,18	4,21	4,12 [Å]
K_1	12,0	14,4	11,9	13,1	13,2	13,0	12,3	9,2
K_s	9,7	10,2	(11,4)	10,0	11,0	10,6	8,5	5,2
K_a	2,3	4,2	(0,5)	3,1	2,2	2,4	3,8	4,0
B_1	0,86	0,83	0,30	0,98	0,69	1,07	1,16	1,07 [Å]
B_s	0,66	0,58	0,29	0,75	0,58	0,86	0,79	0,60 [Å]
B_{th}	0,90			0,80	0,80	0,80	0,80	0,90 [Å]
d	17	22	(65)	22	40	29	12	9 [Å]
g_p	10,4	9,5	3,4	10,6	7,5	11,7	12,6	- [Å]

Indizes:

σ : Schmelzpunkt

e : experimentell

1 : 1. Abstandsstatistik

s : symmetrischer Teil

a : Restteil

th : thermisch gestört

↑
hex. | kub.
dichteste
Packing

Tabelle 4

Schwankungsbreite und g-Werte der 1. Maxima der
experimentellen und synthetischen Kurven,
mittlerer Durchmesser der Parakristalliten

Pb:	325°C	329°C	350°C	350°C	550°C	550°C	600°C	
Lit.:	51	25	50	49	49	49	25	
Δr_e	0,29	0,30	0,28	0,31	0,35	0,35	0,32	
Δr_{ep}	0,31	0,36	-	-	-	-	0,41	
Δr_1	0,34	0,51	0,42	0,53	0,58	0,56	0,57	
Δr_s	0,34	0,44	0,39	0,42	0,48	0,43	0,45	[8]
Δr_a	0,08	0,41	0,40	0,24	0,33	0,32	0,30	
Δr_{eth}	0,27	0,31	-	-	-	-	0,33	
Δr_{th}	0,31	0,31	0,31	0,31	0,36	0,36	0,37	
g_{ep}	4,3	6,3	-	-	-	-	7,1	[%]
g_p	3,4	10,6	7,5	11,7	12,6	-	12,1	
d	(65)	22	40	29	12	9	10	
d'		22,4	-	-	-	-	20,0	[8]
					↑ hex.-	↑ kub.-		
					dicht.Packung			

r: Schwankungsbreite

g: relative Abstandsschwankung

d: mittlerer Durchmesser
der Parakristalliten

d': critical correlation
distance (Averbach)

Indizes:

e: experimentell

p: parakristallin

th: thermisch

s: symmetrischer Teil

a: Restteil

Tabelle 5

Abstände der Schwerpunkte des 1. Maximums der experimentellen
und synthetischen Atomverteilungskurve

	Lit.	$s_a - s_s$	$s_s - r_e$	$r_g - r_e$	$s_1 - r_g$	$s_s - r_g$	Fig.Nr.
Hg	34	0,73	-0,02	-0,04	0,06	0,02	18
Hg	52	0,73	0,15	0,02	0,52	0,13	19
Ar	47	0,88	0,07	-0,10	0,22	0,17	23
Ne	48	1,01	0,03	-0,09	0,18	0,12	24
Na	44	0,71	0,21	-0,06	0,33	0,27	20
Na	44	0,77	0,23	-0,06	0,36	0,29	20
K	44	0,81	0,17	-0,07	0,32	0,24	21
Rb	44	1,05	0,22	0,03	0,33	0,19	22
Mg	43	0,60	0,10	0,07	0,08	0,03	15
Mg	21	0,98	-0,04	-0,13	0,29	0,09	16
Ag	20	0,74	0,20	0,05	0,27	0,15	12
Pb 325°C	51	0,22	0,07	0,02	0,06	0,05	26
329°C	25	0,91	0,14	0,11	0,19	0,03	27
350°C	50	0,62	0,16	0,12	0,19	0,04	28
350°C	49	0,62	0,16	0,10	0,17	0,06	29
550°C	49	0,77	0,04	0,11	0,12	-0,07	30
600°C	25	0,71	0,06	0,15	0,14	-0,09	33
[A]							

s: Schwerpunkt

r_g : kürzester Gitterabstand

r_e : 1. Maximum der experimentellen Kurve

Indizes:

s: symmetrischer Teil

a: Restteil

1: 1. Abstandsstatistik

L. Literatur

=====

- 1.) W. Friedrich, P. Knipping und M. von Laue,
Ann. Phys. 41.971.1913
Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen.
- 2.) W. Friedrich, Phys. Zeitschr. 14.397.1913
Eine neue Interferenzerscheinung mit
Röntgenstrahlen.
- 3.) P. Debye und P. Scherrer, Nachr. Gött. Ges. 1 u. 16.1916
Interferenzen an regellos orientierten
Teilchen im Röntgenlicht I und II.
- 4.) P. Debye und H. Menke, Ergeb. techn. Röntgenkd. 2.1.1931
Untersuchung der molekularen Ordnung in
Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlung.
- 5.) W.H. Keeson und J. de Smedt, Proc. Amst. Acad. Sci.
25.118.1922; 26.112.1923
Over de diffractie van Röntgenstralen in
vloeistoffen.
- 6.) J. A. Prins, Naturw. 19.435.1931
Die Molekülanordnung in Flüssigkeiten und
die damit zusammenhängende Beugungserscheinungen.
- 7.) J.A. Prins and H. Petersen, Physica 3.147.1936
Theoretical diffraction patterns corresponding
to some simple types of molecular arrangement
in liquids.
- 8.) F. Zernike und J.A. Prins, Z. Phys. 41.184.1927
Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülordnung.

- 9.) B.E. Warren and N.S. Gingrich Phys.Rev. 46.368.1934
Fourier-Integral analysis of X-ray powder patterns.
- 10.) R. Hosemann, K. Lemm und H. Krebs
Z.Phys.Chem. N.F. 41.121.1964
Der Abbrucheffect und sein Einfluß auf die
Atomverteilungskurven von amorphen Stoffen
und Flüssigkeiten.
- 11.) J.E. Lennard-Jones and A.F. Devonshire
Proc.Roy.Soc. A 163.53.1937, A 165.1.1938
Critical phenomena in gases. I and II.
- 12.) I.G. Kirkwood, J.Chem.Phys. 7.919.1939
Molecular distribution in liquids.
- 13.) H. Eyring and J. Hirschfelder, J.Phys.Chem. 41.249.1937
The theory of the liquid state.
- 14.) J.A. Barker, Int.Encycl.Phys.Chem. and Chem.Phys.
Pergamon Press 10.1.1963
Lattice theories of the liquid state.
- 15.) J.D. Bernal, Proc.Roy.Soc. A 280.290.1964
The structure of liquids
- 16.) A. Guinier, W.H.Freeman and Comp., London 1963
X-Ray diffraction in crystals, imperfect
crystals and amorphous bodies.
- 17.) S. Steeb, Z.Metallkd. 52.422.1961
Über die Atomverteilung in Schmelzen
K. Furukawa, Rep.Progr.Phys. 25.395.1962
Radial distribution curves of liquids by
diffraction methods.

- 18.) H. Krebs und F. Schultze-Gebhardt, Naturw. 41.474.1954
Der Aufbau der amorphen Phasen der Halbmetalle.
- 19.) O. Kratky, Phys. Z. 34.482.1933
Die Struktur des flüssigen Quecksilbers.
O. Kratky, Mh. Chem. 76.311.1946
Die Struktur der amorphen Festkörper.
- 20.) O. Pfannenschmid, Diss. TH. Stuttgart 1959
Bestimmung der Atomverteilung in einatomigen Metallschmelzen.
- 21.) S. Steeb und S. Woerner, Naturw. 50.543.1963
Über die Atomverteilung in geschmolzenem Magnesium.
- 22.) J.I. Frenkel, Deutsch.Verl.Wiss. Berlin 1957
Kinetische Theorie der Flüssigkeiten.
- 23.) R. Hosemann and S.N. Bagchi, North Holland Publ. Comp.
Amsterdam 1962
Direct analysis of diffraction by matter.
- 24.) H. Hendus, Z. Naturf. 2a.505.1947
Atomverteilung in den flüssigen Elementen Pb, Tl, In, Au, Sn, Ga, Bi, Ge und in den flüssigen Legierungen des Systems Au-Sn.
- 25.) Roy Kaplow, S.L. Strong and B.L. Averbach,
Phys.Rev. 138.A 1336.1965
Radial density functions for liquid Mercury and Lead.
- 26.) H. Ruppertsberg und H.J. Seemann, Z. Naturf. 20a.104.1965
Die Atomverteilungskurven für festes und flüssiges Aluminium nach Untersuchungen an SAP.

- 27.) H. Richter und G. Breitling, Z. Naturf. 20a.1061.1965
Struktur einatomiger Schmelzen.
- 28.) R.F. Kruh, Chem.Rev. 62.319.1962
Diffraction studies of the structure
of liquids.
- 29.) J.A. Prins, Zeitschr. Phys. 56.617.1929
Über die Beugung von Röntgenstrahlen
in Flüssigkeiten und Lösungen.
- 30.) H. Mark, Zeitschr. Phys. 54.505.1929
Zur Theorie der Flüssigkeitsinterferenzen
- 31.) H. Menke, Phys. Zeitschr. 33.593.1932
Röntgeninterferenzen an Flüssigkeiten.
- 32.) F. Sauerwald und W. Teske, Z.anorg.allgem. Chem.
210.247.1933
Über die röntgenographische Untersuchung
schmelzflüssiger Metalle und Legierungen.
- 33.) R.N.Boyd and H.R.R.Wakeham, J.Chem.Phys. 7.958.1939
The effect of temperature on the structure
of Mercury.
- 34.) H. Hendus, Z.Naturf. 3a.416.1948
Die Atomverteilung im flüssigen Quecksilber.
- 35.) R.F. Kruh, G.T. Clayton, Ch. Head and G. Sandlin
Phys. Rev. 129.1479.1963
Structure of liquid Mercury
- 36.) G. Voigtländer-Tetzner, Naturw. 15.520.1961
Die Struktur des flüssigen Quecksilbers.
- 37.) M. von Laue, Akad. Verlagsges. Frankfurt-M. 1960, 3.Aufl.
Röntgenstrahlinterferenzen.

- 38.) R. Hosemann, Z.Phys. 128.1.1950
Röntgeninterferenzen an Stoffen mit
flüssigkeitsstatistischen Gitterstörungen.
R. Hosemann, Z.Phys. 128.465.1950
Der ideale Parakristall und die von ihm
gestreute kohärente Röntgenstrahlung.
R. Hosemann, Z.Phys. 146.588.1956
Faltungspolynom und Gitterfaktor para-
kristalliner Gitterwerke.
- 39.) P. Debye, Verh.Dtsch.Phys.Ges. 15.738.1913
Über die Intensitätsverteilung in den mit
Röntgenstrahlen erzeugten Interferenz-
bildern.
P.Debye, Ann.Phys. 43.49.1914
Interferenz von Röntgenstrahlen und
Wärmebewegung.
- 40.) I. Waller, Ann.Phys. 79.261.1926
Zur Theorie der Röntgenreflexion.
- 41.) siehe 23) p 271.
- 42.) R. Hosemann und G. Voigtländer-Tetzner,
Z.Elektrochem. 63.902.1959
Temperaturabhängigkeit der Struktur der
Atome im Festkörper.
- 43.) S. Steeb, S. Woerner und R. Hezel, Z. Metallkd.
56.682.1965
Die Atomverteilung in geschmolzenem
Magnesium.
- 44.) N.S. Gingrich and L. Heaton, J.Chem.Phys. 34.873.1961
Structure of Alkalimetals in the liquid
state.

- 45.) E.J. Post, Can.J.Phys. 31.112.1953
On the characteristic temperatures of
single crystals and the dispersion of
the "Debye-Heat-Waves".
- 46.) K. Sagel, Aml. chem. Labor. Praxis Bd.8 Springer V. 1958
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse.
- 47.) D.G. Henshaw, Phys.Rev. 105.976.1957
Atomic distribution in liquid Argon by
Neutron-diffraction.
- 48.) D.G. Henshaw, Phys.Rev. 111.1470.1958
Atomic distribution in liquid and solid
Neon and solid Argon by Neutron diffraction.
- 49.) P.C. Sharrah and G.P. Smith, J.Chem.Phys. 21.228.1953
Neutron-diffraction and atomic distribution
in liquid Lead and liquid Bismuth at two
temperatures.
- 50.) P.C. Sharrah, J. Petz and R.F. Kruh, J.Chem.Phys.
32.241.1960
Determination of atomic distributions in
liquid Pb-Bi-alloys by Neutron- and X-ray
diffraction.
- 51.) Roy Kaplow, B.L. Averbach and S.L. Strong,
J.Phys.Chem.Solids 25.1195.1964
Pair-correlations in solid Lead near the
melting temperature.
- 52.) R.E. Smallman and B.R.T. Frost, Act. Met.4.611.1956
An X-ray investigation of the structure
of liquid Mercury and liquid Mercury-
Thallium alloys.

- 53.) J.D. Bernal, Act.Phys.Hung. 8.269.1960
The importance of symmetry in the solids
and liquids.
- 54.) G. Honjo, S. Kodera and N. Kitamura, J.Phys.Soc.Japan
19.351.1964
Diffuse streak diffraction patterns from
single crystals.
- 55.) B. Eckstein, Habilitationsschrift TH. Aachen 1965
Der Einfluß von Punktdefekten auf Material-
eigenschaften von Metallschmelzen.

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann angefertigt. Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Hosemann für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. W. Stein für wertvolle Diskussionen.

Dem Berliner Senat bin ich für die finanzielle Unterstützung aus dem ERP-Fonds dankbar.

Den Herren Prof. Dr. F. Penzlin, Institut für theoretische Physik an der F.U. Berlin, Prof. Dr. K.-A. Reckling, Institut für Mechanik an der T.U. Berlin, Prof. Dr. R. Zurmühl, Institut für theoretischen Maschinenbau an der T.U. Berlin und Herrn Prof. Dr. S. Schuster, Versuchsanstalt für Wasserbau und Schiffbau des Berliner Senats sowie Herrn K.-F. Reich von der Firma „Technik Spezial“ danke ich für die zeitweilige Überlassung ihrer elektronischen Rechenmaschinen.

Lebenslauf

Ich wurde am 18. 12. 28 als Sohn des Vermessungsingenieurs Herbert Lemm und seiner Ehefrau Margarete, geb. Horn in Berlin geboren. In Berlin-Wilmersdorf besuchte ich die Volksschule und die Fichte-Oberschule bis zu meiner Einberufung als Flakhelfer im Januar 1944. Daran schlossen sich 1945 Arbeitsdienst, Wehrdienst, amerikanische und französische Kriegsgefangenschaft an, aus der ich 1947 entfliehen konnte. Ich arbeitete dann in Berlin in einem Lebensmittelbetrieb und bereitete mich autodidaktisch auf das Abitur vor, das ich 1950 als Externeer an der Gabriele von Bülow-Schule in Berlin-Tegel bestand.

Zum Sommersemester 1951 wurde ich für das Studium der Fachrichtung Physik an der Freien Universität Berlin zugelassen. Wegen einer Erkrankung mußte ich zwischen 1952 und 1955 das Studium für mehrere Semester unterbrechen. Die Diplom-Vorprüfung bestand ich 1956. Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann und von Herrn Prof. Dr. W. Stein machte ich am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem von 1957 an meine Diplom-Arbeit. Ich entwickelte ein lichtoptisch arbeitendes Gerät zur Berechnung von Fourier-Integralen und legte 1960 an der Freien Universität Berlin die Diplom-Prüfung ab.

Anschließend war ich weiter bei Herrn Prof. Dr. Hosemann im Rahmen des Forschungsprogrammes "Röntgenuntersuchungen an parakristallinen Stoffen" tätig und befaßte mich vornehmlich mit Flüssigkeiten und amorphen Stoffen. Dabei entstand auch die vorliegende Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten A. Dinghas, G. Engel, R. Honerjäger, R. Hosemann, K. Jahr, K. Kohler, H. Lassen, W. Lautsch, H. Lichte, R. Lorenz, G. Ludwig, K.-R. Mehnert, M. Päsler, R. Ritter, P. W. Schenk, W. Stein, K. Überreiter und A. Willgallis.

